

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НАЗАР АННА ПАВЛІВНА

УДК 546.262.3-31+546.224-31]:542.943(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ НАНОМАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
СПОЛУК ПАЛАДІЮ(II), КУПРУМУ(II) ТА ФЛОГОПІТУ ДЛЯ
ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ І ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ
КИСНЕМ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 А.П. Назар

Науковий керівник – Ракитська Тетяна Леонідівна, доктор хімічних наук,
професор

Одеса – 2024

АНОТАЦІЯ

Назар. А.П. Хемосорбційно-каталітичні наноматеріали на основі сполук паладію(II), купруму(II) та флогопіту для окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру киснем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, 2024.

В дисертаційній роботі розв’язані актуальні теоретичні та практичні задачі, які стосуються системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові трансформації й фізико-хімічні властивості природного та спученого флогопіту, а також на каталітичну активність закріплених сполук Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру атмосферним киснем; оптимізовані склад та умови використання нових наноматеріалів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від монооксиду карбону в присутності пари води та діоксиду сульфуру.

В дисертаційній роботі як прекурсори використовували природний флогопіт (П-Phl), термічно-спучений (ТС-Phl) (постачальник «Укрвермікуліт»), а також хімічно-спучений флогопіт (ХС-Phl), отриманий дією 30% розчину пероксиду водню на П-Phl за умови 20°C.

Розроблені нові методи ціленаправленого модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl нітратною кислотою: i) рефлакс-метод за умови варіювання концентрації кислоти за сталим часом контакту $\bar{X}\text{H-Phl-1}$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-1}$, $\bar{X}\text{H-ХС-Phl-1}$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$ моль/л HNO_3); ii) рефлакс-метод за умови варіювання тривалості контакту кислоти зі зразками флогопіту $\bar{X}\text{H-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ХС-Phl-}\tau$ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ години); iii) низькотемпературне (20°C) довготривале модифікування нітратною кислотою $\bar{X}\text{H-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-}\tau$ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години).

На основі вихідних зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl та їх кислотномодифікованих форм $\bar{X}H$ -Phl- τ , $\bar{X}H$ -ТС-Phl- τ , $\bar{X}H$ -ХС-Phl- τ методом просочування в одну стадію по вологоємності отримано серії каталізаторів окиснення монооксиду карбону, базовими компонентами яких є K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr та носій (\bar{S}) – Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} .

Для досягнення мети роботи були використані наступні методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопія; рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO і SO₂, визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин та оцінки характеру зв'язку Pd(II), Cu(II) з поверхнею носія; математичні методи обробки результатів дослідження.

Встановлено, що незалежно від методу кислотного модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl (рефлекс-метод або низькотемпературна довготривала обробка), дія нітратної кислоти є аналогічною та відбувається: і) зміна фазового складу, співвідношення фаз і кристалічності зразків; іі) розшарування ламелей, яке супроводжується збільшенням об'єму зразка; ііі) вилуговування алюмінію, магнію й феруму за механізмом «краєвої» атаки; іііі) зміна кислотно-основних властивостей поверхні зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl.

Методом РФА встановлено, що природний флогопітовий концентрат є поліфазовим мінералом із переважним вмістом флогопіту (Phl) та наявності фаз клінохлору (Clc), діопсиду (Di) й тремоліту (Tr). Вміст флогопіту зростає в результаті високотемпературного модифікування нітратною кислотою (максимально до 70%) та термічного спучення (ТС-Phl) природного флогопіту (максимально до 80%). У разі низькотемпературної (20°C) довготривалої ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) дії нітратної кислоти вміст фази флогопіту в природному та термічно-спученому зразках регулярно убиває з паралельним зростанням

фази клінохлору до 35,9 %. Кристаліти визначених фаз є нанорозмірними. Доведено, що в результаті руйнування алюмосилікатного каркасу, незалежно від природи вихідного флогопіту (П-Phl, ТС-Phl) та способу кислотного модифікування, відбувається формування наносиліки, яка виступає носієм сполук паладію(II) та купруму(II). Встановлено, що у складі каталізаторів не виявляються додаткові фази, а саме солі паладію(II), купруму(II), оксидні форми (PdO, CuO, Cu₂O) та відновлені метали (Pd⁰, Cu⁰). Каталітичні компоненти добре гомогенізовані. Методом десорбції Pd(II) та Cu(II) із модельних зразків каталізаторів доведено, що на кислотно-модифікованих носіях 70% паладію(II) і 50% купруму(II) утворюють з поверхнею носія слабкі зв'язки. За результатами тестування каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції окиснення СО киснем встановлено, що за умови однакового вмісту базових компонентів активність каталізаторів в стаціонарному режимі суттєво залежить від вихідних прекурсорів флогопіту та умов їх кислотного модифікування. Встановлені наступні ряди активності каталізаторів:

- серія 1 Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -Phl-1: 3H-Phl-1 (53) < 4H-Phl-1 (80) < 6H-Phl-1 (91) < 8H-Phl-1 (95);

- серія 2 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ : 8H-Phl-0,5 (92) < 8H-Phl-1 (95) < 8H-Phl-3 (99) = 8H-Phl-4 (99);

- серія 3 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ годин; $t = 20^\circ C$): 8H-Phl-1 (26) < 8H-Phl-24 (71) < 8H-Phl-48 (90) < 8H-Phl-72 (97);

- серія 4 Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -ТС-Phl-1: 1H-ТС-Phl-1 (68) < 2H-ТС-Phl-1 (86) < 3H-ТС-Phl-1 (98) = 6H-ТС-Phl-1 (98) < 8H-ТС-Phl-1 (100);

- серія 5 Pd(II)-Cu(II)/3H-ТС-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години): 3H-ТС-Phl-1 (0) < 3H-ТС-Phl-24 (35) < 3H-ТС-Phl-48 (74) < 3H-ТС-Phl-72 (97);

- серія 6 Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -ХС-Phl-1: 1H-ХС-Phl-1 (30) < 2H-ХС-Phl-1(62) < 3H-ХС-Phl-1(84) < 6H-ХС-Phl-1(95).

За умови високотемпературного кислотного модифікування 3М HNO₃ активність каталізаторів зростає у такій послідовності: Pd(II)-Cu(II)/3H-Phl-1

(53%) < Pd(II)-Cu(II)/3H-XC-Phl-1 (84%) < Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1 (98%).

За умови низькотемпературного (20°C) довготривалого (72 години) кислотного модифікування максимальна активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-72 (97%) = Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-72 (98%) досягається за різної концентрації кислоти.

Досліджено хемосорбційно-каталітичні властивості вихідних зразків П-Phl, TC-Phl; їх кислотно-модифікованих форм $\bar{X}H$ -Phl-1, 8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ годин; $t = 20^\circ C$); $\bar{X}H$ -TC-Phl-1 та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції діоксида сульфуру з атмосферним киснем в присутності пари води. Доведено, що тільки у разі однокомпонентних Cu(II) або Pd(II)-композицій, а також двокомпонентних композицій параметри реакції, а саме кількість адсорбованого SO₂ та захисні властивості композицій значно покращуються. Встановлено, що біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 6H$ -Phl-1; 8H-Phl-72; $\bar{X}H$ -TC-Phl-1) виявили синергетичний ефект в реакції з діоксидом сульфуру в присутності пари води та атмосферного кисню. Константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування П-Phl і TC-Phl та співвідношення показників $\tau_{ГПК}$ для біметальної та монометальних композицій. Стехіометричний коефіцієнт n , визначений по паладію(II), зростає від 0,8 до 4,9, що свідчить про каталітичне окиснення SO₂ киснем.

Визначена серія високоактивних нанокаталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , які забезпечують стабільну очистку повітря від монооксиду карбону та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Результати цієї роботи використовуються в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія (магістри, PhD) в лекціях і лабораторному практикумі з дисциплін «Новітні матеріали в охороні навколишнього середовища» та «Газоподібні токсичні речовини неорганічного походження та методи їх знешкодження».

Ключові слова: паладій(II), купрум(II), координаційні сполуки, Н-флогопіт, наночастки, монооксид карбону, діоксид сульфуру, сорбенти, сорбція, каталізатори окиснення.

SUMMARY

Nazar A.P. Chemosorption-catalytic nanomaterials based on compounds of palladium(II), copper(II) and phlogopite for oxidation of carbon monoxide and sulfur dioxide with oxygen. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy Degree in Chemistry, Speciality 102 «Chemistry». – I.I. Mechnikov Odesa National University, Odesa, 2024.

Current theoretical and practical problems are solved in the dissertation related to the systematic study of phase composition and the influence of various factors on phase transformations and physicochemical properties of natural and expanded phlogopite, as well as on the catalytic activity of fixed compounds Pd(II) and Cu(II) in reactions of carbon monoxide and sulfur dioxide oxidation by atmospheric oxygen; the composition and conditions of use of new nanomaterials in means of individual protection of human respiratory organs against carbon monoxide in the presence of water vapor and sulfur dioxide were optimized.

Natural phlogopite (N-Phl), thermally expanded phlogopite (TE-Phl) (supplier "Ukrvermiculit"), as well as chemically expanded phlogopite (CE-Phl) obtained by work-up of N-Phl with 30% solution of hydrogen peroxide at 20°C were used as precursors in the dissertation work.

New methods of targeted modification of N-Phl, TE-Phl and CE-Phl with nitric acid were developed: i) reflux method under the condition of varying the acid concentration according to the constant contact time $\bar{X}H-Phl-1$, $\bar{X}H-TE-Phl-1$, $\bar{X}H-CE-Phl-1$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$ mol/L HNO₃); ii) reflux method under the condition of varying the duration of acid contact with samples of

phlogopite $\bar{X}H\text{-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-TE-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-CE-Phl-}\tau$ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ hours);
 iii) low-temperature (20°C) long-term modification with nitric acid $\bar{X}H\text{-Phl-}\tau$,
 $\bar{X}H\text{-TE-Phl-}\tau$ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ hours).

Based on the initial samples of N-Phl, TE-Phl, CE-Phl and their acid-modified forms $\bar{X}H\text{-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-TE-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-CE-Phl-}\tau$, a series of carbon monoxide oxidation catalysts were obtained by the method of infiltration in one stage according to the moisture content, the basic components of which are K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr and a carrier (\bar{S}) – Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} .

To achieve the goal of the work, the following research methods were used: X-ray phase analysis (XRD); scanning electron microscopy with electron-probe microanalysis (SEM-EPMA); IR spectroscopy; pH-metry; a kinetic method for establishing the regularities of CO and SO₂ oxidation, determining the time of the protective effect of catalytic compositions against gaseous toxic substances and assessing the nature of the connection of Pd(II), Cu(II) with the surface of the carrier; mathematical methods of processing research results.

It was established that regardless of the method of acid modification of N-Phl, TE-Phl and CE-Phl (reflux method or low-temperature long-term treatment), the effect of nitric acid is similar and occurs: i) a change in the phase composition, phase ratio and crystallinity of the samples; ii) delamination of lamellae, which is accompanied by an increase in the volume of the sample; iii) leaching of aluminum, magnesium, and ferrum by the «edge» attack mechanism; iiiii) change in the acid-base properties of the surface of N-Phl, TE-Phl, CE-Phl samples.

It was established using the X-ray diffraction method, that the natural phlogopite concentrate is a polyphase mineral with a predominant content of phlogopite (Phl), diopside (Di) and tremolite (Tr). The content of phlogopite increases as a result of high-temperature modification with nitric acid (up to 70%) and thermal expanded (TE-Phl) of natural phlogopite (up to 80%). In the case of low-temperature (20°C) long-term ($\tau = 1; 24; 48; 72$ hours) action of nitric acid, the content of the phlogopite phase in natural and thermally expanded samples regularly

decreases with a parallel increase in the clinocllore phase up to 35,9%. Crystallites of defined phases are nanosized. It has been proven that as a result of the destruction of the aluminosilicate framework, regardless of the nature of the original phlogopite (N-Phl, TE-Phl) and the method of acid modification, nanosilica is formed, which acts as a carrier of palladium(II) and copper(II) compounds. It was established that no additional phases are detected in the composition of the catalysts, namely palladium(II), copper(II) salts, oxide forms (PdO, CuO, Cu₂O) and reduced metals (Pd⁰, Cu⁰). Catalytic components are well homogenized. Using the method of Pd(II) and Cu(II) desorption from model samples of catalysts, it was proved that 70% of palladium(II) and 50% of copper(II) form weak bonds with the surface of the carrier on acid-modified supports. According to the results of testing of Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} catalysts in the reaction of CO oxidation with oxygen, it was established that, under the condition of the same content of basic components, the activity of the catalysts in the steady state depends significantly on the initial phlogopite precursors and the conditions of their acid modification. The following series of activity of catalysts were established:

- series 1 Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-Phl-1: 3H-Phl-1 (53) < 4H-Phl-1 (80) < 6H-Phl-1 (91) < 8H-Phl-1 (95);

- series 2 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ : 8H-Phl-0,5 (92) < 8H-Phl-1 (95) < 8H-Phl-3 (99) = 8H-Phl-4 (99);

- series 3 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ hours; $t = 20^\circ\text{C}$): 8H-Phl-1 (26) < 8H-Phl-24 (71) < 8H-Phl-48 (90) < 8H-Phl-72 (97);

- series 4 Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TE-Phl-1: 1H-TE-Phl-1 (68) < 2H-TE-Phl-1 (86) < 3H-TE-Phl-1 (98) = 6H-TE-Phl-1 (98) < 8H-TE-Phl-1 (100);

- series 5 Pd(II)-Cu(II)/3H-TE-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ hours): 3H-TE-Phl-1 (0) < 3H-TE-Phl-24 (35) < 3H-TE-Phl-48 (74) < 3H-TE-Phl-72 (97);

- series 6 Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-CE-Phl-1: 1H-CE-Phl-1 (30) < 2H-CE-Phl-1(62) < 3H-CE-Phl-1(84) < 6H-CE-Phl-1(95).

Under conditions of high-temperature acid modification of 3M HNO₃, the

activity of catalysts increases in the following sequence: Pd(II)-Cu(II)/3H-Phl-1 (53%) < Pd(II)-Cu(II)/3H-CE-Phl-1 (84%) < Pd(II)-Cu(II)/3H-TE-Phl-1 (98%).

Under conditions of low-temperature (20°C) long-term (72 hours) acid modification, maximum activity of catalysts Pd(II)-Cu(II)/3H-TE-Phl-72 (97%) = Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-72 (98%) is achieved at different acid concentrations.

The chemisorption-catalytic properties of initial samples N-Phl, TE-Phl were studied; their acid-modified forms $\bar{X}H$ -Phl-1, 8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ hours; $t = 20^\circ\text{C}$); $\bar{X}H$ -TE-Phl-1 and catalysts Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} in the reaction with sulfur dioxide with atmospheric oxygen in the presence of water vapor. It has been proven that only in the case of one-component Cu(II) or Pd(II) compositions, as well as two-component compositions, the reaction parameters, namely the amount of adsorbed SO₂ and the protective properties of the compositions, are significantly improved. It was established that the bimetallic compositions Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 6H$ -Phl-1; 8H-Phl-72; $\bar{X}H$ -TE-Phl-1) showed a synergistic effect in the reaction with sulfur dioxide in the presence of water vapor and atmospheric oxygen. The synergism constant depends on the conditions of acid modification of N-Phl and TE-Phl and the ratio of τ_{MPC} indicators for bimetallic and monometallic compositions. The stoichiometric coefficient n , determined by palladium(II), increases from 0,8 to 4,9, which indicates the catalytic oxidation of SO₂ by oxygen.

A series of highly active Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} nanocatalysts have been identified, which provide stable air purification from carbon monoxide and are promising for application in personal protective equipment for human respiratory organs.

The results of this work are used in the educational process of training applicants for the speciality 102 Chemistry (masters, PhD) in lectures and laboratory workshops on the discipline «New materials in environmental protection» and «Gaseous toxic substances of inorganic origin and methods of their disposal».

Key words: palladium(II), copper(II), coordination compounds, H-phlogopite, nanoparticles, carbon monoxide, sulfur dioxide, sorbents, sorption, oxidation catalysts.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Nazar, A.**, Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *Chemistry Journal of Moldova*, 17(1), 47-55. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927> (SCOPUS, Q3)
2. Rakitskaya, T., **Nazar, A.**, Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6777-6786. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y> (SCOPUS, Q1)
3. Кіосе, Т.О., **Назар, А.П.**, & Раскола, Л.А. (2023). Хемосорбційні композиції на основі флогопіту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(1(84)), 35–44. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277057](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277057)
4. Кіосе, Т.О., **Назар, А.П.**, & Ракитська, Т.Л. (2023). Синергетичні ефекти сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на модифікованому флогопіті, в реакції з діоксидом сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(2(85)), 24-32. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286599](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286599)

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Ракитська, Т., Кіосе, Т., **Назар, А.**, & Попруга, Ю. (2021). Хемосорбційно-каталітичні композиції на основі вермікуліту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. «Львівські хімічні читання-2021» присвячена 360-річчю Львівського Університету: XVIII наук. конф., 31 трав.-2 черв. 2021 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2021. – Н19. https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/06/Zbirnyk-tez_LKHCH-2021.pdf

2. **Nazar Anna.** (2022). Catalytic activite of the copper-palladium catalyst for the oxidation of carbon monoxide based on acid-modified phlogopite. Conferința "Chimia ecologică și a mediului" Dedicată Zilei Internaționale a Studenților, 20 Chisinau, Moldova, Ediția a XX-a 22 noiembrie 2022, 52-54. **(усна доповідь).**
3. **Nazar, A.,** Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *In Ecological and environmental chemistry* (pp. 39-39). DOI: <https://doi.org/10.19261/eec.2022.v1>
4. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.,** & Kiose, T.O. (2022). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. 10th jubilee International Conference «*In Nanotechnologies and Nanomaterials*» (NANO-2022), 25-27 of August : abstract book – Lviv, 2022. – 70.
5. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.,** & Kiose, T.O. (2023). Nanocatalyst based on thermally expanded phlogopite, Pd(II) and Cu(II) compounds for oxidation of CO and SO₂ with atmospheric oxygen. The International research and practice conference «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2023), 16-19 of August : abstract book – Bukovel, 2023. – 81.
6. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.O., & **Nazar, A.P.** (2023). Effects of synergism in redox reactions of Pd(II)-Cu(II) complexes fixed on aluminosilicate matrices of different structures. XV International conference on *Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV)*, September 25-27: abstract book – Lviv, 2023. – 83.
7. Ракитська, Т., **Назар, А.,** & Кіосе, Т. (2023). Розробка каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону з використанням природного та хімічно вспученого флогопіту. XIX Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 97.

8. Кіосе, Т., Раскола, Л., **Назар, А.**, Данюкіна, О., & Іщенко, Н. (2023). Динаміка взаємодії діоксиду сульфуру з природним та хімічно-модифікованим флогопітом. XIX Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 73.
9. **Назар, А.П.** (2023). Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окисненням монооксиду карбону. XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «*Хімічні Каразінські читання – 2023*», 25-27 квітня : зб. наук. праць. – Харків, 2023. – 32-33. **(усна доповідь).**

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	25
1.1. Хімічний склад природного флогопіту.....	25
1.2. Фазовий склад зразків природного флогопіту.....	26
1.3. Структура та морфологія флогопіту.....	27
1.4. ІЧ-, УФ- видима спектроскопія.....	30
1.5. Термохімічні властивості.....	35
1.6. Кислотні властивості.....	35
1.7. Адсорбційні та каталітичні властивості.....	36
1.8. Способи модифікування флогопіту та зміна його властивостей....	37
1.9. Загальна характеристика деяких домішкових фаз, що ідентифікуються в природному флогопіті та продуктах його обробки....	40
1.10. Закріплені на носіях різної природи сполуки паладію(II) і купрум(II) в реакції окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем.....	43
1.10.1. Характеристика молекули CO.....	43
1.10.2. Фундаментальні чинники, що впливають на активність каталізатора Вакер-типу.....	44
1.11. Будова та фізико-хімічні властивості діоксиду сульфуру.....	48
1.12. Загальна характеристика реакційної здатності діоксиду сульфуру та способів його знешкодження.	49
Висновки до розділу 1.....	51
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	53
2.1. Способи модифікування природного флогопіту.....	53
2.2. Методика отримання металокомплексних каталізаторів.....	56
2.3. Рентгенофазовий аналіз.....	56
2.4. Сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом.....	56
2.5. ІЧ-спектроскопія з Фур'є – перетворенням.....	57
2.6. Вимірювання рН суспензій.....	57
2.7. Методика кінетичних досліджень та апаратура.....	57
Висновки до розділу 2.....	59
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПРИРОДНОГО ФЛОГОПІТУ, ЙОГО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ І КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}	60
3.1. Фізико-хімічні характеристики природного та модифікованого флогопіту	60
3.1.1. Фазовий склад природного та модифікованого флогопіту.....	60
3.1.2. Морфологія природного та модифікованого флогопіту.....	65

3.1.3. ІЧ-спектральні характеристики природного та модифікованого флогопіту	66
3.1.4. Протолітичні властивості природного та кислотномодифікованого флогопіту	69
3.2. Закономірності окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на модифікованих формах флогопіту.....	71
3.2.1. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на П-Phl та $\bar{X}H-Phl-1$	71
3.2.2. Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі 6H-Phl-1.....	73
3.2.3. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ	78
3.2.4. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія 6H-Phl-1.....	79
3.3. Оптимізація умов використання каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в засобах захисту органів дихання людини від монооксиду карбону.....	80
3.3.1. Вплив вологості повітря на активність композицій Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1.....	80
3.3.2. Захисні властивості каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H-Phl-1$	81
3.4. Фізико-хімічні характеристики зразків флогопіту, модифікованих нітратною кислотою при $t = 20^\circ C$	86
3.4.1. Фазовий склад.....	86
3.4.2. Морфологія.....	90
3.4.3. Хімічний склад.....	91
3.4.4. ІЧ-спектри.....	92
3.4.5. Протолітичні властивості.....	94
3.4.6. Тестування каталізатора.....	95
Висновки до розділу 3.....	99
РОЗДІЛ 4. ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТЕРМІЧНО ТА ХІМІЧНО СПУЧЕНОГО ФЛОГОПІТУ, ЙОГО КИСЛОТНО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ ТА КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}	102
4.1. Термічно-спучений флогопіт.....	102
4.1.1. Фазовий склад.....	102
4.1.2. Морфологія.....	107
4.1.3. Хімічний склад.....	108
4.1.4. ІЧ спектри.....	109
4.1.5. Протолітичні властивості.....	110
4.2. Закономірності окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на модифікованих формах термічно спученого флогопіту.....	113

4.2.1. Кінетика окиснення CO киснем в присутності Cu(II)-Pd(II)-комплексів, закріплених на ТС-Ph1 та $\bar{X}H$ -ТС-Ph1-1.....	113
4.2.2. Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі 8H-ТС-Ph1-1.....	115
4.2.3. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія 3H-ТС-Ph1-1.....	118
4.2.4. Оптимізація умов використання каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -ТС-Ph1-1 для очищення повітря.....	120
4.3. Термічно спучений флогопіт, модифікований нітратною кислотою при $t = 20^{\circ}C$	124
4.4. Хімічно-спучений флогопіт.....	128
4.5. Порівняння активності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – модифіковані форми флогопіту) в реакції окиснення CO.....	133
Висновки до розділу 4.....	135
РОЗДІЛ 5. ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ФЛОГОПІТУ І КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ.....	138
5.1. Динаміка адсорбції діоксиду сульфуру природним флогопітом.....	138
5.2. Динаміка адсорбції SO ₂ хімічно-модифікованим флогопітом.....	139
5.3. Хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості природного флогопіту, модифікованого кислотою та сполуками Pd(II) і Cu(II).....	142
5.4. Хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості термічно-спученого флогопіту, модифікованого кислотою та сполуками Pd(II) і Cu(II).....	146
Висновки до розділу 5.....	150
ВИСНОВКИ.....	152
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	156
ДОДАТКИ.....	174

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧОК, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГМТА	– гексаметилентетрамін
ГПК	– гранично припустима концентрація, мг/м ³
ГПС	– газоповітряна суміш
ЗІЗОД	– засоби індивідуального захисту органів дихання
П-Phl	– природний флогопіт
ТС-Phl	– термічно-спучений флогопіт
ХС-Phl-τ	– хімічно спучений флогопіт
An	– анортит
Clc	– клінохлор
Crd	– кордієрит
C_{CO}^k	– кінцева концентрація монооксиду карбону 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_{CO}^n	– початкова 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
D	– розмір кристалітів, нм
Di	– діопсид
\bar{d}_z	– середній розмір (діаметр) зерен носія (катализатора), мм
d_p	– внутрішній діаметр реактора, мм, см, м
h	– висота шару зразка катализатора, мм, см, м
k_I	– кінетична константа першого порядку за CO, с ⁻¹
$k_{ст}$	– кінетична константа першого порядку для стаціонарного режиму (с ⁻¹)
m_k	– маса композиції, г
pH ₀	– значення рН суспензії з першої хвилини дослідів
pH _{ст}	– значення рН суспензії у стаціонарному режимі
Phl	– флогопіт
Prg	– паргасит
$Q_{експ}$	– кількість CO, SO ₂ , що прореагували, моль
Tr	– тремоліт
U	– лінійна швидкість потоку ГПС, см/с
w	– об'ємна витрата ГПС, л/с
$W_{п}$	– початкова швидкість реакції окиснення CO киснем, моль/(г·с)
$W_{ст}$	– швидкість реакції окиснення CO киснем у стаціонарному режимі, моль/(г·с)

$\bar{X}H-Ph1-\tau$	– кислотно-модифікований флогопіт
$\bar{X}H-TС-Ph1-\tau$	– термічно-спучений кислотно-модифікований флогопіт
$\bar{X}H-XС-Ph1-1$	– хімічно-спучений кислотно-модифікований флогопіт
ΔpH_c	– суспензійний ефект
$\eta_{ст}$	– ступінь перетворення CO, %
τ	– тривалість досліду, хв
$\tau_{эф}$	– ефективний час контакту ГПС із каталізатором, с
$\varphi_{ГПС}$	– відносна вологість ГПС або повітря, %
ω	– об'ємна швидкість проходження ГПС через шар каталізатора, год ⁻¹

ВСТУП

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Монооксид карбону (CO) та діоксид сульфуру (SO₂) є найбільш поширеними забруднювачами навколишнього середовища, що негативно впливає на здоров'я людини. Гранично-припустимі концентрації (ГПК) цих токсичних речовин для робочої зони становлять 20 мг/м³ та 10 мг/м³, відповідно до CO і SO₂. На робочих місцях багатьох підприємств фіксується їх перевищення, що потребує постійного використання працівниками засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД). Монооксид карбону, на відміну від діоксиду сульфуру, окиснюється киснем повітря тільки в присутності каталізаторів. Каталізатори за формою знаходження активного компонента можуть бути оксидними, металевими та металокомплексними, а за температурною ознакою поділяються на низькотемпературні та високотемпературні [1].

Актуальними є питання розробки каталізаторів низькотемпературного окиснення CO (KHO-CO) для засобів індивідуального захисту органів дихання. Аналіз досліджень у галузі розробки KHO-CO показав, що перспективними є закріплені на різні носії металокомплексні каталізатори (ЗМКК) Вакер-типу, що містять у своєму складі солі паладію(II), купруму(II) та інші добавки [2, 3]. Пошук доступних та дешевих носіїв для базових компонентів (K₂PdCl₄ і Cu(NO₃)₂) каталізатора Вакер-типу низькотемпературного окиснення монооксиду карбону є актуальним завданням у галузі розробки нових функціональних наноматеріалів, призначених для застосування в засобах індивідуального захисту органів дихання людини [4]. Завдання ускладнюється тим, що до каталізаторів респіраторного призначення висувається низка вимог, які обмежують застосування багатьох відомих каталізаторів Вакер-типу [5-10]. Каталізатор при високій вологості повітря та температурі навколишнього середовища повинен забезпечувати стабільне очищення повітря від монооксиду карбону до концентрації нижче або рівної гранично-припустимої концентрації в робочій зоні (ГПК_{CO} ≤ 20 мг/м³) [1-3]. Перспективними носіями є більш дешеві

та доступні матеріали природного походження, серед яких дисперсні кремнеземи (трепел) [2,3], каркасні (кліноптилоліт [11-13], морденіт [2, 3]) та шаруваті (монтморилоніт у складі бентоніту [14, 15], палигорскіт [16]) алюмосилікати, а також поліфазний базальтовий туф [4]. У складі останнього визначено фази Clі, Mord, Mont, α -кварц. Серед поліфазних природних матеріалів інтерес представляє флогопітовий концентрат, який, крім основної фази флогопіту (Phl) містить фази діопсиду (Di), тремоліту (Tr), клінохлору (Clc) [17]. Зазначені фази відносяться до різних мінеральних груп силікатів: діопсид та тремоліт це ланцюжкові силікати [18,19], флогопіт та клінохлор – шаруваті структури 2:1 [20-22]. Ці природні мінерали обмежено використовуються в каталітичних та адсорбційних процесах. Відомо застосування флогопіту для адсорбції торію(IV), цезію(I) та стронцію(II) [23-26]; діопсид та тремоліт ефективно адсорбують Fe(II) [27]; модифікований клінохлор використовують для стабілізації наночастинок Pd⁰ [28].

Типовою є ситуація, коли у відходящих газах промислових підприємств одночасно присутні монооксид карбону та діоксид сульфуру. В зв'язку з цим актуальним є дослідження щодо поліфункціональності нанокаталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} та виявлення впливу SO₂ на його активність. Інформація щодо цього питання є дуже обмеженою. Відомо, що композиція Pd(II)-Cu(II)/II-Бент(Д) окиснює діоксид сульфуру киснем зі встановленням стаціонарного режиму [29]. Наведений приклад і деякі літературні дані [30] не відображають вплив умов модифікування носія на активність металокомплексних композицій в реакції з діоксидом сульфуру.

Отже, використання природного флогопіту як носія каталізатора Вакер-типу окиснення монооксиду карбону киснем повітря потребує системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові трансформації й фізико-хімічні властивості поліфазного матеріалу, що впливають на каталітичні (окиснення CO) та хемосорбційно-каталітичні (окиснення SO₂) властивості сполук паладію(II), купруму(II); потребує оптимізації умов використання нанокаталізаторів, до складу яких входять сполуки паладію(II),

купруму(II) та різні модифіковані форми флогопіту, в ЗІЗОД людини в присутності діоксиду сульфуру.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в рамках держбюджетної теми №310 «Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів» (державний реєстраційний номер 0121U109168, 2021-2025 рр)).

Мета та завдання дослідження. Мета роботи – отримати модифіковані зразки природного та спученого флогопіту та дослідити вплив умов кислотного модифікування на їх фізико-хімічні властивості й каталітичну активність закріплених сполук Pd(II) і Cu(II) в реакціях низькотемпературного окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру атмосферним киснем.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні основні завдання:

- дослідити фазовий, хімічний склад і морфологію природного та термічно-спученого флогопіту;
- розробити методи модифікування зразків флогопіту нітратною кислотою за умови її різної концентрації, температури та часу контакту;
- дослідити вплив умов різних способів модифікування на фазовий склад та формування наносиліки;
- встановити закономірності впливу різних чинників на кінетику окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем в присутності закріплених на різних формах флогопіту сполук Pd(II) і Cu(II);
- встановити закономірності хемосорбційно-каталітичної взаємодії діоксиду сульфуру в присутності кисню та пари води з компонентами каталізатора окиснення CO та вплив діоксиду сульфуру на активність каталізатора (Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S});
- обґрунтувати перспективи використання нових нанокаталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від CO та SO₂.

Об'єкт дослідження – кислотне модифікування природного, термічно та хімічно-спученого флогопіту та функціоналізація зразків сполуками Pd(II) і Cu(II).

Предмет дослідження – фазовий і хімічний склад, морфологія, фізико-хімічні властивості флогопіту та активність закріплених сполук Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань були використані: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопія; рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO і SO₂, визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин та оцінка характеру зв'язку Pd(II), Cu(II) з поверхнею носія; математичні методи обробки результатів дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше системно досліджено фазовий та хімічний склад, морфологія та структура, протолітичні властивості природного, термічно- та хімічно спученого флогопіту (П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl), їх кислотно-модифікованих за різних умов форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Методом РФА встановлено, що в природному матеріалі, окрім флогопіту (41,2 мас. %), визначаються фази діопсиду (21,2 мас. %), тремоліту (13,6 мас. %) та клінохлору (11,2 мас. %), кристаліти яких є нанорозмірними. В результаті термічної обробки флогопітового концентрату підвищується ступінь його гомогенізації – кількість фаз зменшується до трьох (флогопіт, кордієрит, діопсид) з переважним вмістом фази флогопіту (80 мас. %). Кристаліти зазначених фаз є нанорозмірними.

Вперше отримані прекурсори хімічно-спученого флогопіту за умови 20°C та різної тривалості контактування розчину пероксиду гідрогену з флогопітом: ХС-Phl- τ (τ = 1; 24; 48; 72 години).

Розроблені нові методи ціленаправленого модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl нітратною кислотою: i) рефлекс-метод за умови варіювання концентрації кислоти за сталим часом контакту $\bar{X}\text{H-Phl-1}$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-1}$, $\bar{X}\text{H-ХС-Phl-1}$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$ моль/л HNO_3); ii) рефлекс-метод за умови варіювання тривалості контакту кислоти зі зразками флогопіту $\bar{X}\text{H-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ХС-Phl-}\tau$ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ години); iii) низькотемпературне (20°C) довготривале модифікування нітратною кислотою $\bar{X}\text{H-Phl-}\tau$, $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-}\tau$ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години).

Вперше системно досліджено вплив умов кислотного модифікування на хімічний склад природного та термічно-спученого флогопіту, а також на формування наносиліки, яка ідентифікується за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії.

Вперше встановлено, що за умови спільної присутності сполуки Pd(II) і Cu(II), закріплені на кислотно-модифікованих формах флогопіту, виявляють позитивний синергетичний ефект в реакції окиснення монооксиду карбону; максимальне значення константи синергізму (K_s) досягається за умови $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{Pd(II)}} = 2$.

Вперше доведено, що вихідні зразки різних форм флогопіту (П-Phl і $\bar{X}\text{H-Phl-}\tau$; ТС-Phl і $\bar{X}\text{H-ТС-Phl-}\tau$; ХС-Phl і $\bar{X}\text{H-ХС-Phl-}\tau$) виявляють дуже низьку адсорбційну здатність та відсутність захисних властивостей щодо діоксиду сульфуру. Ці параметри значно покращуються у разі однокомпонентних Cu(II) або Pd(II)-композицій та двокомпонентних Pd(II)-Cu(II)-композицій. Для двокомпонентних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 6\text{H-Phl-1}; 8\text{H-Phl-72}; \bar{X}\text{H-ТС-Phl-1}$) виявлено позитивний синергетичний ефект, який призводить до зростання параметрів $\tau_{\text{ГПК}}$, $Q_{\text{експ}}$, та стехіометричного коефіцієнту n . За умови $n > 1$ відбувається каталітичне окиснення SO_2 киснем, але без встановлення стаціонарного режиму.

Вперше доведено, що модифікований розчинами NaOH і ГМТА флогопіт значно підвищує адсорбційну ємність ($Q_{\text{експ}}$) відносно SO_2 . В двокомпонентній

композиції NaOH-ГМТА/П-PhI вперше встановлено синергетичний ефект із константою синергізму $K_s = 9$, який супроводжується збільшенням у 9 разів часу захисної дії та майже у 40 разів величини адсорбції SO_2 . Ефект сумісної дії NaOH і ГМТА в реакції з діоксидом сульфуру є сумірним з ефектом сполук паладію(II) і купруму(II).

Практичне значення результатів. Зважаючи на результати теоретичних досліджень розроблена методологія ціленаправленого регулювання структурних та фізико-хімічних властивостей флогопіту різного походження (природний, термічно- та хімічно спучений флогопіт) та отримання хемосорбційно-каталітичних наноматеріалів для знешкодження монооксиду карбону та діоксиду сульфуру.

Отримано новий типоряд низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону, концентрація якого в газоповітряній суміші не перевищує 300 мг/м^3 (15 ГПК).

Оптимізовано склад каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = \bar{X}H\text{-PhI-1}$; $\bar{X}H\text{-TC-PhI-1}$; $\bar{X}H\text{-XC-PhI-1}$), визначено критерії використання в серійних ЗІЗОД від монооксиду карбону. Каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , активність яких лежить в межах 91-99%, забезпечують очистку повітря нижче ГПК_{CO} ($C_{CO}^K < 20 \text{ мг/м}^3$) та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Обґрунтовано, необхідність багатоступінчатої схеми очистки повітря в ЗІЗОД, що включає попередню очистку повітря від пари води, діоксиду сульфуру, які є каталітичними отрутами для паладій-вмісних наноматеріалів.

Результати цієї роботи використовуються в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія (магістри, PhD) в лекціях і лабораторному практикумі з дисциплін «Новітні матеріали в охороні навколишнього середовища» та «Газоподібні токсичні речовини неорганічного походження та методи їх знешкодження».

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. (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів «НАН України (Харків)). Дослідження зразків методом скануючої електронної мікроскопії з електронно-зондовим мікроаналізом (SEM-EЗМ) спільно з н.с. Матейченко П.В. (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів «НАН України (Харків)).

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дослідження були представлені на наукових конференціях: XV International conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV) (Львів, 2023), 10th and 11th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, 2022; Буковель, 2023); Львівські хімічні читання: XVIII та XIX наукові конференції (Львів, 2021, 2023); XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023» (Харків, 2023); Conferința "Chimia ecologică și a mediului" Dedicată Zilei Internaționale a Studenților (Кишинів, Молдова, 2022); 6th International Conference On Oxide materials for electronic engineering – fabrication, properties and applications (Львів, 2021); 75, 76, 77, 78 наукові конференції професорсько-викладацького складу і наукових працівників ОНУ імені І.І. Мечникова (Одеса, 2020, 2021, 2022, 2023).

Обсяг та структура дисертації. Дисертація викладена українською мовою на 182 сторінках друкованого тексту і складається із анотації, вступу, 5 розділів (огляду літератури, опису матеріалів та методів дослідження, аналізу та узагальнення отриманих результатів), загальних висновків, списку використаних літературних джерел (172 найменувань), додатків А, Б і В. Робота ілюстрована 62 таблицями та 72 рисунками.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Хімічний склад природного флогопіту

Природний мінерал флогопіт, залежно від походження, характеризується різним хімічним складом. В табл 1.1 наведено приклади хімічного складу флогопіту (в перерахунку на оксидну форму) із різних родовищ світу. Треба зауважити, що в Україні розвідані родовища флогопіту є законсервованими та не розробляються. В зв'язку з цим інформація про хімічний склад є обмеженою.

Таблиця 1.1

Хімічний склад природних зразків флогопіту деяких світових родовищ

Зразок	Вміст в мас. %							Літ-ра
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	
Ідеальний зразок	40,00	17,00	26,00	0,20	10,00	0,50	-	[31]
Karakoc (Turkey)	36,28	16,37	16,99	4,69	7,98	0,38	-	[31]
Ковдорськ (Росія)	40,6	12,2	23,3	3,1	8,4	0,7	-	[32]
Bachia State (Brazil)	39,9	10,1	17,5	8,60	8,26	-	12,0	[33]
Hebei (China)	42,1	9,9	27,5	8,5	10,1	-	-	[23]
Kemira Oyj (Finland)	42,0	11,0	23,0	6,4	11,0	0,07	-	[34]
Palabora Mining Company Ltd	41,90	9,64	24,2	6,66	10,92	-	2,58	[35, 36]
North Burgess (Canada)	40,69	14,04	26,59	1,25	10,63	0,31	-	[37]

Виходячи з даних табл. 1.1, можемо зробити наступні висновки: зразки флогопіту характеризуються значним вмістом магнію та калію, що є характерною ознакою цього мінералу; натрій або відсутній, або його вміст мізерний; вміст SiO₂, Al₂O₃ і Fe₂O₃ мало відрізняється для різних родовищ

флогопіту. В результатах хімічного аналізу не завжди наводять дані про вміст води. З того, що представлено в табл 1.1, видно, що втрата маси в результаті дегідратації зразків значно відрізняється.

1.2. Фазовий склад зразків природного флогопіту

Звісно, що зразки природних мінералів, крім домінуючої фази, у своєму складі містять інші фази. Наведемо деякі приклади фазового складу природного флогопіту із різних родовищ (табл. 1.2). Для флогопіту узагальнені рентгеноспектральні характеристики базальних відстаней.

Наведемо деякі приклади дифрактограм зразків флогопіту. На рис 1.1 представлена дифрактограма природного флогопіту Ковдорівського родовища до та після лазерної обробки.

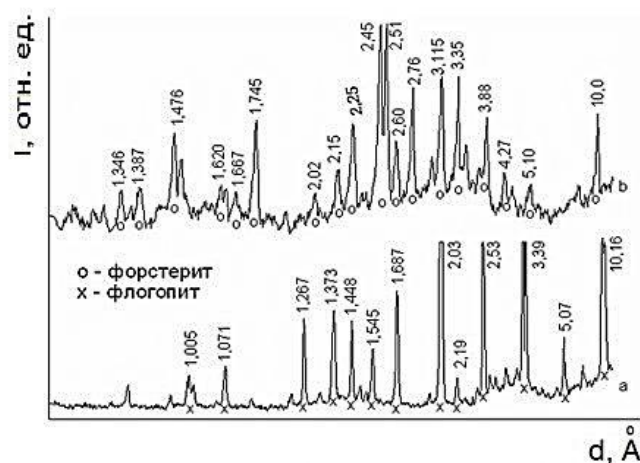


Рис 1.1. Дифрактограма флогопіту: вихідний зразок (а); зразок після лазерної обробки (б) [32]

На рис 1.2 показано дифрактограму зразка флогопіту, в якому, крім домінуючої фази, визначаються домішки тальку.

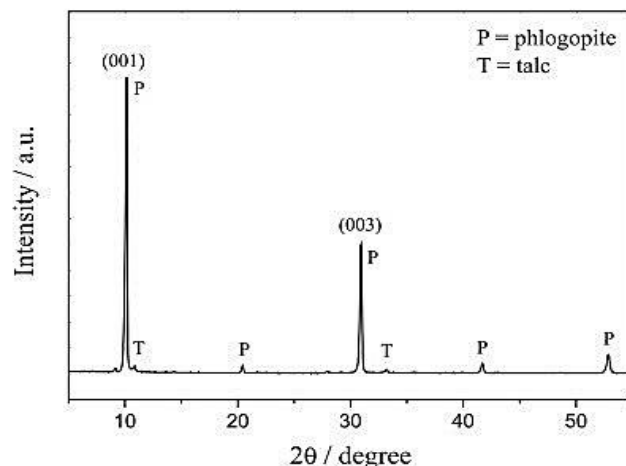


Рис 1.2. Дифрактограма зразка флогопіту (Родовище Vachia State, Brazil) [33]

Таблиця 1.2

Фазовий склад та рентгеноспектральні характеристики природного флогопіту

Походження зразка	d, Å ^o (фаза флогопіту)	Інші фази	Література
Ковдорське (Росія)	10,16; 5,07; 3,39; 2,53; 2,19; 2,03; 1,687; 1,545; 1,443; 1,373; 1,267; 1,07; 1,005	Форстерит, Діопсид, Олівиніт та ін.	[32]
Bazhou, Xinjiang (China)	10,08; 3,37; 2,02 (три сильні рефлекси (відповідають флогопіту 3-Т) 10,25; 3,37; 2,62 (три сильні рефлекси відповідають флогопіту-2М1) Фазова трансформація під час розмолу	-	[38]
Bachia State (Brazil)	10,10; 3,36 (сильні рефлекси)	Тальк 9,54 (слабкий рефлекс)	[33]
Sivas -Yildizel-Karakos (Turkey)	9,993; 3,333; 2,608; 2,504; 2,423; 2,167; 2,008; 1,671; 1,534; 1,456; 1,362	Вермікуліт, смектити	[31]
Комерційний (S\$B Industrial Minerals GmbH)	10,2; 5,1; 3,4	-	[39]

У складі концентрату (Suzor, Canada) поряд з домінуючою фазою флогопіту, клінохлор (Clc) є домішковою [40]. Характерно присутність флогопіту у відходах деяких виробництв. Наприклад, у відходах фосфатного виробництва (добуток) вміст флогопіту становить 64 мас. %, кальциту – 14 мас. %, доломіту – 6 мас. %, тремоліту (Tr) – 1,4 мас. % [41].

1.3. Структура та морфологія флогопіту

В табл. 1.3 представлені ідеалізовані хімічні формули деяких діоктаедричних та триоктаедричних 2:1 філосилікатів.

Мінеральні групи шаруватих алюмосилікатів структури 2:1 [42]

Мінеральна група	Діоктаедричні	Триоктаедричні
Пірофіліт – тальк (Pyrophyllite–talk)	Пірофіліт (Pyrophyllite) $[Al_{4.0}](Si_{8.0})O_{20}(OH)_4$	Тальк (Talk) $[Mg_{6.0}](Si_{8.0})O_{20}(OH)_4$
Смектити (Smectites)	Монтморилоніт (Montmorillonite) $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O [Al_{4.0-x}Mg_x](Si_{8.0})O_{20}(OH)_4$ Бейделіт (Beidelite) $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O [Al_{4.0}](Si_{8.0-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ Нетроніт (Nontronite) $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O [Fe_{4.0}](Si_{8.0-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$	Гекторит (Hectorite) $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O [Mg_{6.0-x}Li_x](Si_{8.0})O_{20}(OH,F)_4$ Сапоніт (Saponite) $M_{x/n}^{n+} \cdot yH_2O [Mg_{6.0}](Si_{8.0-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
Слюда (Micas)	Мусковіт (Muscovite) $K_2[Al_{4.0}](Si_{6.0}Al_{2.0})O_{20}(OH)_4$	Флогопіт (Phlogopite) $K_2[Mg_{6.0}](Si_{6.0}Al_{2.0})O_{20}(OH)_4$

Отже, флогопіт належить до мінеральної групи слюди, має шарувату структуру типу 2:1, є триоктаедричним. Схеми кристалічної структури ідеалізованого флогопіту представлені на рис.1.3 і 1.4.

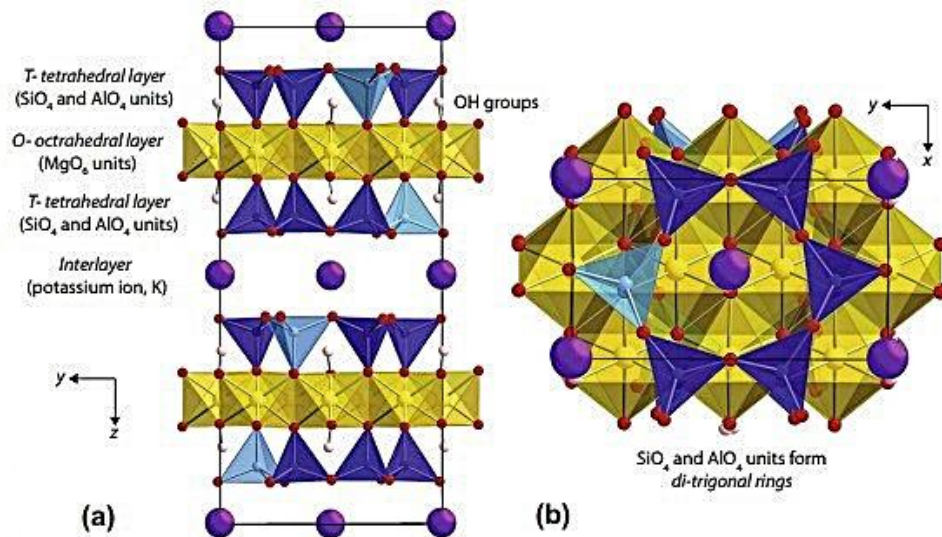


Рис. 1.3. Схематичне зображення структури флогопіту [21]

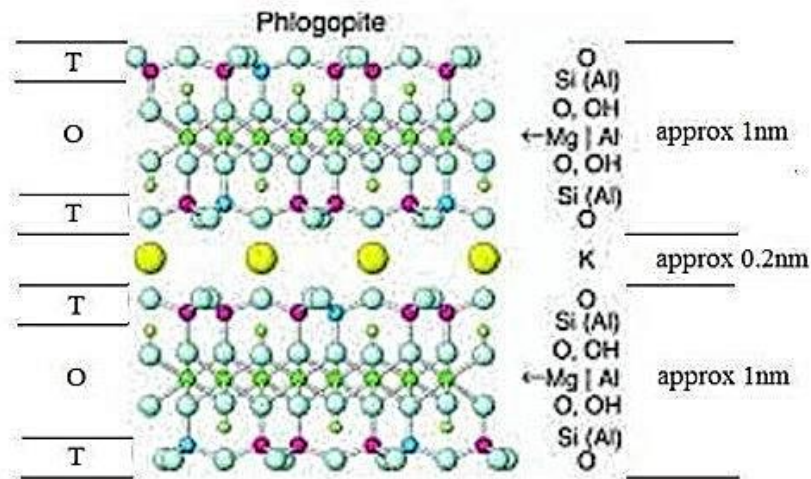


Рис. 1.4. Схема кристалічної структури флогопіту [43]

Флогопіт є тришаровим алюмосилікатом. Його структура має дві тетраедричні сітки (Т), яка складається із SiO_4 і AlO_4 тетраедрів. Між двома Т - сітками знаходиться октаедрична сітка (О) - MgO_6 . Конфігурація Т-О-Т утворює пакет, товщина якого приблизно 10Å (1нм). Пакети розділені між собою міжшаровим простором, в якому зосереджені компенсуючі катіони, а саме катіони калію. Ширина цієї міжшарової ділянки складає приблизно $2,0\text{Å}$ (0,2 нм), вона слабо зв'язана з Т-О-Т структурою силами Ван-дер Ваальса. Катіони калію в міжшаровому просторі під дією кислот легко видаляються іонами гідроксонію, в результаті чого відбувається відокремлення шарів та формування менших шаруватих кристалічних структур. Для флогопіту можливе часткове заміщення структурних ОН-груп на фторид-іони. Флогопіт віднесено до триоктаедричних шаруватих алюмосилікатів, тобто в триоктаедричній сітці кожен O^{2-} або OH^- - йони оточені трьома двухвалентними катіонами Mg^{2+} або Fe^{2+} . Для такої структури в рентгенівському спектрі характерним є рефлекс $d_{060} = 1,540\text{Å}$.

У разі діоктаедричної сітки, кожен O^{2-} або OH^- -йон оточений двома трьохвалентними катіонами Al^{3+} або Fe^{3+} . У цьому випадку $d_{060} = 1,500\text{Å}$. Структурні зміни флогопіту відбуваються у разі термічної ($T > 1000^\circ\text{C}$) [44-47], механо-хімічної [38, 41, 48] та кислотної [5, 40, 49-51] обробок.

Морфологія флогопіту є типовою для мінералів біотитової групи (група слюди) з найбільшим вмістом магнію. Кристали-пластинчаті, короткі та

призматичної форми (рис. 1.5). Кристалічна структура є шаруватою [52]. Під дією хімічних реагентів (кислоти, пероксиду водню) відбувається розшарування частинок флогопіту та подрібнення окремих ламелей (пластинок) (рис. 1.6).

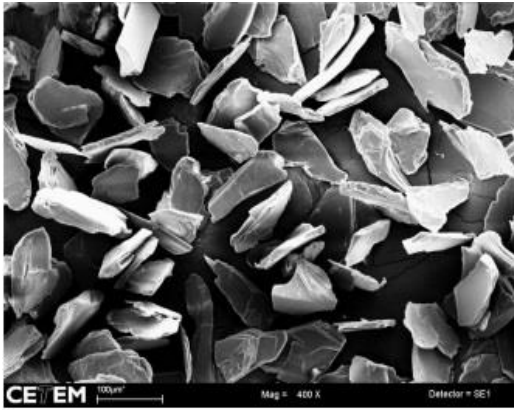


Рис. 1.5. СЕМ зображення зразка флогопіту [33]

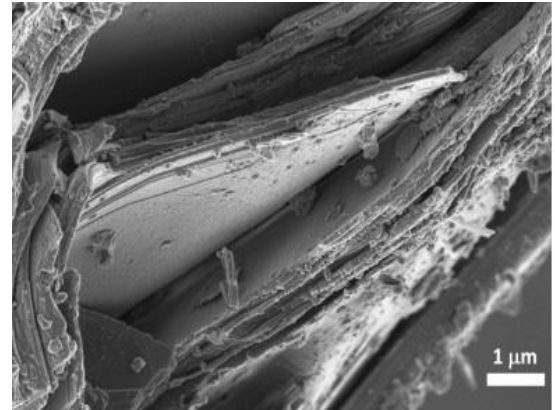


Рис. 1.6. СЕМ зображення кислотномодифікованого флогопіту [35]

1.4. ІЧ-, УФ- видима спектроскопія

Дослідженню природного флогопіту методом ІЧ-спектроскопії присвячено багато робіт. Наведемо ті результати, які демонструють особливості ІЧ-спектрів для зразків з різних родовищ, чистого та синтетичного флогопіту, а також вплив деяких чинників (хімічні та механічні) на положення смуг поглинання [38, 39, 53-55]. На рис. 1.7 представлений ІЧ-спектр природного зразка флогопіту (Pietrasecca Village, central Italy), в якому спостерігаються наступні смуги поглинання.

В області $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ – смуги поглинання, які віднесені до коливань ОН - груп, що знаходяться в триоктаедричному або діоктаедричному оточенні. Так різка смуга при 3702 cm^{-1} відповідає структурі Mg_3OH , а широка смуга при 3490 cm^{-1} відповідає коливанням ОН-групи в адсорбованій молекулі води. Інші смуги належать відповідним органічним сполукам (С-Н коливання при 2925 і 857 cm^{-1}) та кальциту ($2515, 1796, 1435\text{ cm}^{-1}$, гострі смуги при $877, 712$ і 322 cm^{-1}). Деформаційні коливання ОН-груп в молекулах води спостерігаються при 1635 cm^{-1} . Валентні та деформаційні коливання Si-O виявляються при 1004 і 462 cm^{-1} , відповідно.

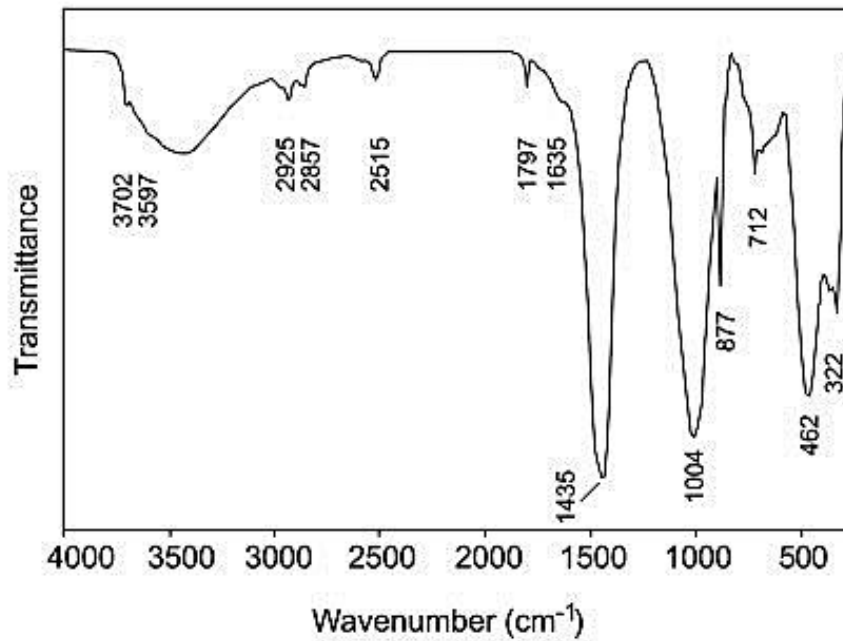


Рис. 1.7. ІЧ-спектр природного зразка флогопіту [53]

В табл. 1.4 наведено порівняльні характеристики смуг поглинання зразків природного (Duren kanen, Macedonia) та синтетичного флогопіту.

Таблиця 1.4

ІЧ-спектральні характеристики природних та синтетичного зразків флогопіту [55]

Природний флогопіт[54]	Синтетичний флогопіт [56, 57]		Природний флогопіт [54]	
3706 w			3705 vw	$\nu(\text{OH})$
3667 w				
3584 w				
1010 vs	995 vs	Si-O	1011 vs	$\nu(\text{Si-O-Si})$
975 sh*	960 vs	Si-O	977 sh, s	$\nu(\text{Si-O-Si})$
910*	915 s*	Si-O-Al		
813 m	822 ms	Al-O	813 w	$\nu(\text{Al-O-Al})$
770 vw	760 vw	Al-O		
728 w	725 w	Al-O-Si	727 sh	$\nu(\text{Al-O-Al})$
693 m	690 ms	Si-O-Mg	692 m	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
652 vw	655 w	Al-O		$\nu(\text{Al-O})$
598 vw	592 ms	OH		L(OH)
510 sh	520 vs*	Si-O	511 sh	$\delta(\text{Si-O-Si})$
480 s	495 vs	Mg-O	470 vs	$\delta(\text{Si-O-Si})$
	460 vs	Si-O		

Скорочення: w(weak) – слабкий, v(very) - дуже, s(strong) - сильний, m(moderately) - середній, sh(shoulder) - плече.

Деякі відмінності спостерігаються для природних шаруватих алюмосилікатів 2:1, а саме вермікуліту та флогопіту (табл. 1.5). Звертаємо увагу на те, що в спектрі флогопіту на відміну від вермікуліту спостерігається смуга при 1057 см^{-1} , яка віднесена до Si-O- коливань в аморфному SiO_2 .

Таблиця 1.5

Ідентифікація ІЧ-спектрів природних вермікуліта та флогопіту [55]

Вермікуліт		Флогопіт	
$\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$	
3706	Mg ₃ -OH	3705	Mg ₃ -OH
3233	OH	3664	Mg ₂ Al-OH
995	Si-O	1057	Si-O
818	Al-O	996	Si-O
688	Si-O	811	Al-O
615	Mg ₃ -OH	698	Si-O
459	Si-O-Si	613	OH
447	Si-O-Si	463	Si-O-Si

Наступні дані (рис. 1.8) демонструють зміни в ІЧ-спектрах зразка природного флогопіту (Bazhou Xinjiang, China) та після його розтирання (подрібнення) при різних швидкостях обертання [38].

Видно, що зі збільшенням кількості обертів відбувається руйнування структури флогопіту. В спектрі зразка С спостерігається чітка смуга поглинання при 1077 см^{-1} , яка віднесена до валентних коливань Si-O в аморфній SiO_2 . Валентні коливання Si-O в структурі флогопіту при 993 см^{-1} зазнають високочастотний зсув і в спектрі зразка С виявляються у вигляді плеча при 1011 см^{-1} .

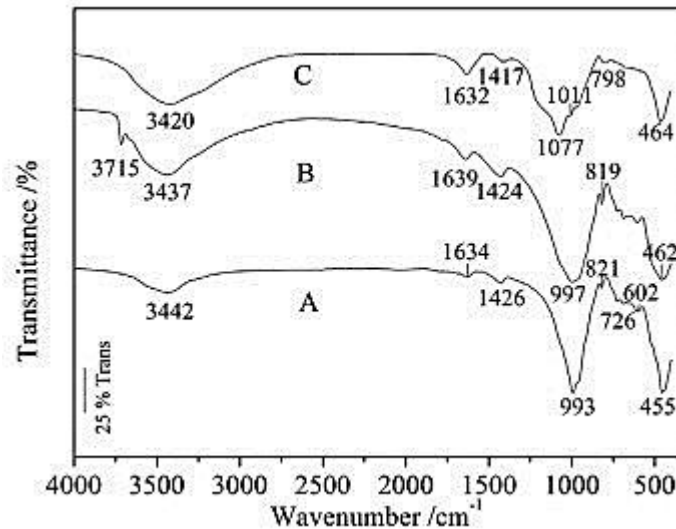


Рис. 1.8. ІЧ-спектри вихідного зразка флогопіту (А) та меленого при швидкості обертання при 300 об/хв (В) і 600 об/хв. (С) [38]

Спектральні характеристики, узагальнені в табл. 1.6, демонструють зміни, які відбуваються в зразках вермікуліту (V0,V2,V8,V24) та флогопіту (F0, F2, F8, F24) після обробки їх 0,8 М HNO_3 при $t = 15^\circ\text{C}$ впродовж 2, 8 та 24 годин.

Дослідження флогопіту та каталізаторів на його основі методом УФ-видимої спектроскопії обмежується декількома роботами [39, 58].

На рис. 1.9 представлені УФ-видимий спектр зразків флогопіту вихідного (F0), та модифікованого 0,8 М HNO_3 при 95°C впродовж 2, 8 та 24 годин (F2, F8, F24). УФ-видимий спектр зразків, що містять залізо (флогопіт містить Fe_2O_3 в кількості від 3,0 до 8,6 мас. % – табл. 1.1), характеризується смугами, що віднесені до переносу заряду у фрагменті $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$. Позиція цих смуг залежить від координації та агломерації частинок заліза. Моноядерні Fe^{3+} - катіони дають смуги в області 200 - 300 нм. Смуги в області 300 - 400 нм відповідають кластерам Fe_xO_y (олігоядерні кластери), громіздкі частинки Fe_2O_3 дають характеристичні смуги понад 400 нм. У випадку ізольованих іонів Fe^{3+} , іони заліза в тетраедричній координації визначаються нижче 250 нм, а в октаедричній координації в області 250 - 300 нм. Для досліджуваних зразків

флогопіту встановлено, що домінують моноядерні Fe^{3+} - катіони в октаедричній координації (256 нм).

Внесок феруму в тетраедричній координації (228 нм) та у формі малих олігомерних металоксидних кластерів (362 нм) був незначним. Кислотна активація зменшує інтенсивність смуги, яка віднесена до ізольованих іонів феруму в октаедричній координації, але зростає інтенсивність смуг іонів феруму в тетраедричній формі та олігомерній формі оксиду феруму. Отже, кислотна активація веде до часткового видалення іонів феруму із тетраедричної сітки.

Таблиця 1.6

Ідентифікація ІЧ-спектрів вихідних та кислотно-модифікованих зразків вермікуліту та флогопіту [39]

Віднесення смуг поглинання	Хвильове число, cm^{-1}			
	Вермікуліт (V0)	V2,V8,V24	Флогопіт (F0)	F2,F8,F24
$\nu(Si-O-Si)$ аморфний SiO_2	1235	1235	-	1230
$\nu(Si-O)$	1164	-	-	-
$\nu(Si-O)$ аморфний SiO_2	1060	1060	1060	1060
$\nu(Si-O)$	980	995	980	980
$\nu(Si-OH)$	954	965	945	955
$\delta(AlFeOH)$	-	-	880	900
$\nu(Al-O-Al)$	815	-	814	-
$\nu(Si-O-Si)$ аморфний SiO_2	-	800	-	800
$\nu(Si-O)$ і $\nu(Al-O)$	730	730	725	725
$\nu(R-O-Si)$, R=Al, Mg, Fe	670	670	680	670
$\nu(R-O-Si)$, R=Al, Mg, Fe	-	-	650	-

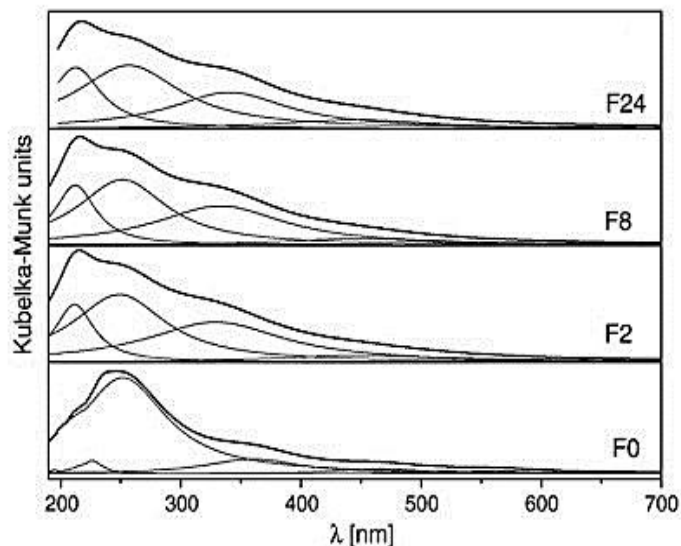


Рис. 1.9. УФ-видимий спектр вихідного (F0) та кислотно-активованого (F2, F8, F24) флогопіту [39]

Зразки флогопіту, модифікованого йонами металів, в УФ-видимій області характеризуються наступними смугами [58]:

Cu ²⁺ /Phl	220-240 нм	Cu ²⁺ ← O	Моноядерний
	270-340 нм	Cu ²⁺ ← O	[Cu-O-Cu] олігомер
Fe ³⁺ /Phl	260 нм	Fe ³⁺ ← O	Ізольовані Fe ³⁺ катіони
	380-430 нм	Fe ³⁺ ← O	[FeO] _n - олігомер
	490-5700 нм	d-d - перехід в Fe ₂ O ₃	

Отже, методи ІЧ-, УФ-видимої спектроскопії є продуктивними в дослідженні структури шаруватих алюмосилікатів типу 2:1 та їх форм, модифікованих іонами водню та перехідних металів.

1.5. Термохімічні властивості

Дослідження методом ДТГ-ДТА дегідратації флогопіту показали, що цей процес є типовим для шаруватих алюмосилікатів структури 2:1. Наведемо дані (табл. 1.7) авторів [31], які вивчали дегідратацію флогопіту (Sivas-Vildizel-Karakos, Turkey) та встановили, що втрата маси відбувається за рахунок втрати вільної фізично-адсорбованої і кристалізаційної води та в результаті дегідроксилювання поверхневих ОН-груп.

Таблиця 1.7

Результати термогравіметричного аналізу зразка флогопіту [31]

Тип води	Температурна область	Втрата маси, %
Фізично-адсорбована вода	36,6 - 77,1	1,30
Кристалізаційна вода	149,5 – 178,3	1,20
Дегідроксилювання	659,6 – 699,5	1,8
		Всього: 4,3

В межах зазначених температур кожен цей процес супроводжується тільки ендоефектами.

1.6. Кислотні властивості

Поверхневу кислотність зразків флогопіту вивчали методом NH₃-ТПД (термопрограмована десорбція), за допомогою якого визначається сумарна

концентрація кислотних центрів Льюїса та Бренстеда. Десорбція аміаку відбувається в діапазоні температур 50-600°C [39, 42, 58], що вказує на неоднорідність цих центрів і наявність слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів. Обмежена кількість публікацій з цього питання не дає можливості зробити узагальнені висновки. Для інформації: поверхнева кислотність зразка пилар-флогопіту (PILC-Phl) має значення 2,0 ммоль/м² (0,106 ммоль NH₃/г) [58], а кислотно-модифікованого (0,8 М HNO₃, t = 95°C) впродовж 2-х годин (F2)-0,902 ммоль/м² [39].

1.7. Адсорбційні та каталітичні властивості

Флогопіт мало вивчений як адсорбент йонів металів [23-25, 48, 59, 60] та каталізатор деяких процесів [39, 42, 58]. Флогопіт як носій йонів перехідних металів Cu²⁺, Fe³⁺ досліджено тільки авторами [58].

Встановлено [23], що у разі адсорбції Th(IV) флогопітом відбувається фазова трансформація флогопіту, на дифрактограмі з'являється новий рефлекс $d = 14,9\text{Å}$, який можна приписати вермікуліту і/або монтморилоніт подібному мінералу з типовим $d = 14\text{Å}$. Крім того, спостерігається розшарування пластин та утворення флогопітових «пластівців», що призводить до зростання площі питомої поверхні з 5,1 до 23,1 м²/г.

Автори [59] досліджували адсорбцію Cs⁺ різними глинистими мінералами, для яких величина від'ємного заряду алюмосилікатного пакету значно відрізняється: сапоніт (-0,77); вермікуліт (-1,74); флогопіт G325 (-2,00); флогопіт N (-2,40) і біотит (-2,66). Найбільша величина адсорбції Cs⁺ виявлена для вермікуліту та флогопіту.

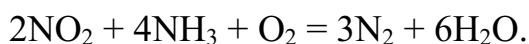
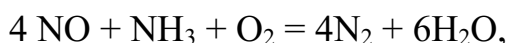
Для флогопіту, як і інших шаруватих алюмосилікатів, характерно селективна адсорбція катіонів металів. Наведено дані для натрієвої форми флогопіту із Suzorite Co (Phl-S-Na) і Ward's Scientific (Phl-W-Na) [60]:

Phl-S-Na: $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^+ \geq \text{Sr}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} \gg \text{Li}^+$,

Phl-W-Na: $\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^+ \geq \text{K}^+ \approx \text{Mg}^{2+} \gg \text{Li}^+$.

Видно, що селективність залежить від походження флогопіту.

Каталітичні властивості флогопіту досліджено в реакціях селективного відновлення оксидів азоту [39, 58]:



Швидкість та селективність цих реакцій підвищуються в присутності флогопіту, модифікованого йонами Cu^{2+} та Fe^{3+} [58].

1.8. Способи модифікування флогопіту та зміна його властивостей

Природні алюмосилікати зазвичай модифікують різними методами, що сприяє зміні фізико-хімічних, структурних та текстурних властивостей. Аналіз літературних даних показав, що для модифікування флогопіту використовують фізичні та хімічні методи, або їх комбінацію. До фізичних методів модифікування віднесені наступні: лазерна [32], механічна [34, 38], термічна [53] та мікрохвильова обробка. Найбільш поширені хімічні методи модифікування. Це обробка кислотами [3, 31, 35, 53], пероксидом водню [31]; інтеркаляція та отримання пілар – флогопіту [42, 58, 61].

Загальні чинники, що впливають на кислотну модифікацію флогопіту: природа та концентрація кислоти; температура; співвідношення твердої та рідинної фаз (Т:Р); розмір частинок; швидкість перемішування; тривалість обробки. В якості кислот використовують H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 [31, 35, 40, 49, 50], лимонну, щавлеву кислоти [33, 49], а також суміші кислот, а саме $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ [44] та $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [33]. Концентрація кислоти змінюється у широких межах від 0,01 моль/л [62] до 8,0 моль/л [43]. Температурні умови також різні: модифікування кислотою здійснюється за умови високих температур $50^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}$, або 95°C [31]; при кімнатній температурі, або гідротермальним способом [63].

Залежно від температури та концентрації кислоти тривалість обробки є різною. Чим нижче температура, тим більша тривалість обробки. Так, за умови кімнатної температури тривалість контакту кислоти зі зразком флогопіту може досягати декілька діб.

Під дією кислоти відбувається зміна хімічного складу [35, 40, 49], розшарування та аморфізація флогопіту з формуванням наносиліки [31, 35, 40, 50, 64], зміна площі питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) та сумарного об'єму пір [40, 62]. Наведемо деякі приклади. В таблиці 1.8 представлені результати хімічного аналізу вихідного флогопіту (Palabora Mining Company LTD) та модифікованого 4 М HNO_3 впродовж 6 годин при $t = 65^\circ\text{C}$, а також флогопіту із Suzor (Canada), для якого суттєво змінювалися параметри модифікування ($t = 5^\circ\text{C}$ і 90°C ; час контакту 168 год і 5 год).

Таблиця 1.8

Результати хімічного аналізу вихідного та кислотного-модифікованого флогопіту із різних родовищ

Зразок	Вміст, мас%							Літ-ра
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	
П-Phl	41,00	25,14	9,79	7,10	7,62	1,10	0,95	[35]
4 HNO_3 -Phl-6	87,62	2,05	0,74	0,44	0,63	0,01	0,34	[35]
П-Phl (Suzor, Canada)	38,4	33,4	14,5	10,2	3,5	-	-	[40]
5 HNO_3 -Phl-168 ($t = 5^\circ\text{C}$)	76,6	12,9	5,6	3,1	1,9	-	-	[40]
5 HNO_3 -Phl-5 ($t = 90^\circ\text{C}$)	96,2	2,1	1,7	0,0	0,0	-	-	[40]

Видно, що за таких умов модифікування, вміст усіх складових флогопіту в перерахунку на оксидні форми, крім SiO_2 , знижується майже у 10 разів. Домінуючим компонентом є аморфна силіка, її максимальний вміст становить 96,2%. Вихідний флогопіт є непористим, $S_{\text{пит}} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$, але після кислотної обробки питома поверхня зростає до $456 \text{ м}^2/\text{г}$.

Умови кислотного модифікування (природа кислоти, температура та час контакту кислоти зі зразком) суттєво впливають на величину $S_{\text{пит}}$. Наведемо деякі результати дослідження авторів [62] (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

Вплив умов кислотного модифікування флогопіту на величину $S_{\text{пит}}$

Кислота	Концентрація, %	Т°С	Час контакту, год	$S_{\text{пит}}$, м ² /г
HNO ₃	30	100	5	620
HCl	30	100	5	200
H ₂ SO ₄	30	100	5	190
HNO ₃	30	25	5	218
HNO ₃	30	25	24	435
HNO ₃	30	25	72	592
HNO ₃	30	25	168	620

Видно, що величина $S_{\text{пит}}$ залежить від природи кислоти та убуває у ряді HNO₃ > HCl > H₂SO₄. У разі азотної кислоти при кімнатній температурі час контакту варіювали від 5 до 168 годин, що сприяло зростанню $S_{\text{пит}}$ від 218 до 620 м²/г. Крім того, автори [62] встановили, що $S_{\text{пит}}$ зростає, якщо розмір частинок флогопіту зменшується. В роботах [62, 65] розглянуто механізм дії протонної кислоти на шарувату структуру флогопіту (рис. 1.10). Існує два способи йонного обміну в октаедричному шарі – краєва атака (Edge Attack) та тунельна атака (Gallery Access). Автори [62, 65] довели, що втрата Mg²⁺ відбувається головно за механізмом «краєвої атаки».

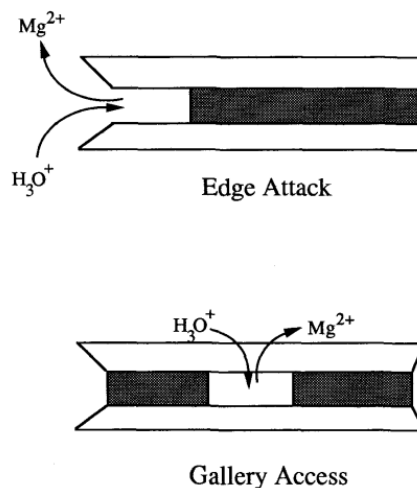
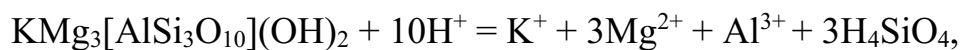


Рис.1.10. Краєва та тунельна атака йону водню [65]

Під дією кислоти відбувається реакція [50, 66]:



в результаті якої утворюється аморфна силіка з неупорядкованою (деформованою) структурою. Автори [51] розробили модель формування такої структури, виходячи із хризоліту та флогопіту (рис. 1.11).

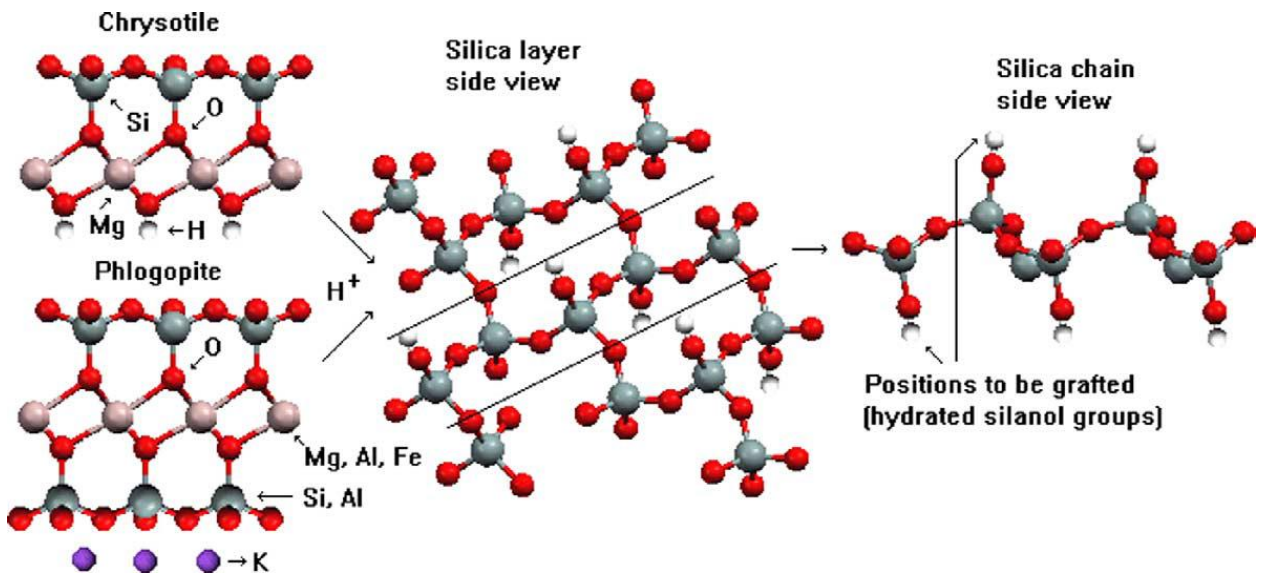
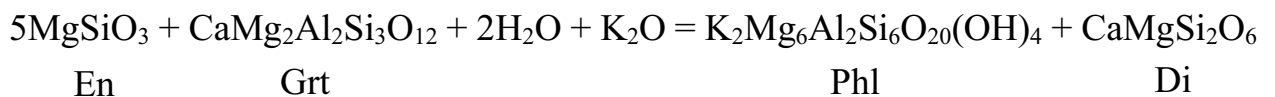


Рис. 1.11. Схема вихідної структури хризоліту/флогопіту. Схематичне представлення структур хризоліту/флогопіту та кислотного вилуговування, що веде до неупорядкованої силіки [51]

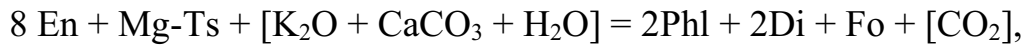
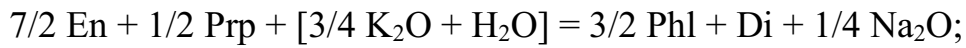
Видалення Mg, Al, Fe із октаедричної сітки вихідної структури викликає руйнування сітки силіки та утворення (часткове) силанольних груп.

1.9. Загальна характеристика деяких домішкових фаз, що ідентифікуються в природному флогопіті та продуктах його обробки

В п. 1.2 узагальнено інформацію про фазовий склад природного флогопіту із різних родовищ. Наведено деякі публікації, в яких досліджувались реакції формування флогопіту у верхній мантії перидотита [67, 68]. Наступне рівняння реакції відображає взаємодію енстатита (En) та гарнета (граната) (Grt), яка веде до утворення флогопіту (Phl) та діопсиду (Di) [68]:

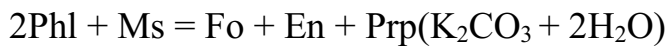


В більшості випадках рівняння реакцій записують з використанням аббревіатури сполук [70]. Наведемо декілька прикладів [69], які демонструють участь різних вихідних сполук та утворення, крім флогопіту, інших продуктів реакції

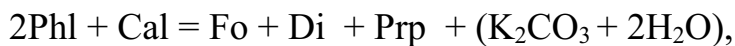


Fo – форстреріт; Mg-Ts – магнійчермакіт.

Нестійкість флогопіту підтверджують наступні реакції [71]:



Ms – мусковіт; Prp – пироп.



Cal – кальцит.

Отже, навіть обмежене представлення геохімічних реакцій свідчить про різноманіття фазового складу природного флогопіту.

Під час обробки (термічна, кислотна) флогопіту з'являються нові фази, які в деяких випадках не ідентифіковані та позначені на дифрактограмах як «невідомі» (unknown) [40, 45]. Так, у разі високої температури (1000°C) з'являються нові фази магнетиту, лейциту, форстериту [45]. За умови $T \geq 1150^\circ\text{C}$ фаза флогопіту руйнується та ідентифіковані кристоболіт і тридиміт [35]. Дуже обмежено охарактеризовано фазовий склад твердих продуктів після кислотної обробки флогопіту [70, 71]. Так, наприклад, в твердих продуктах після кислотної обробки флогопіту (0,1 М НСІ, $t = 200^\circ\text{C}$, тривалість від 0,5 год. до 14 днів) були ідентифіковані вермікуліт, клінохлор, каолініт – це шаруваті алюмосилікати, які мають структуру 2:1 та 1:1 (каолініт). Виходячи з наших досліджень (Розділи 3 і 4), природний флогопіт містить домішкові фази діопсиду, тремоліту, клінохлору. Діопсид та тремоліт мають ланцюжкову структуру (рис. 1.12, 1.13); клінохлор має шарувату структуру 2:1 (рис. 1.14).

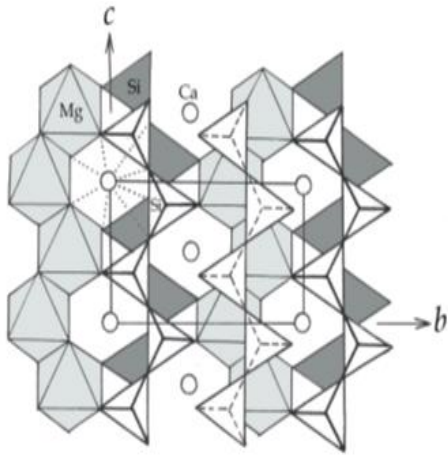


Рис. 1.12.

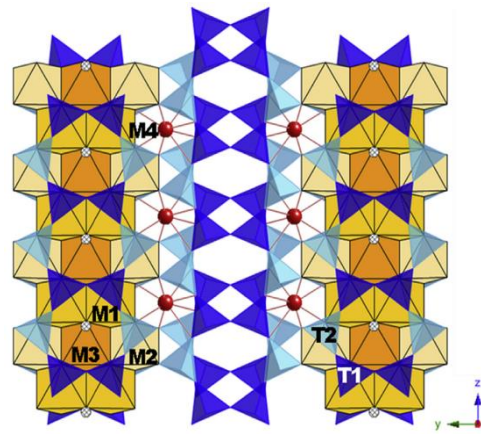


Рис. 1.13.

Схематична структура діопсиду (рис. 1.12) [72] і тремоліту (рис. 1.13) [19]

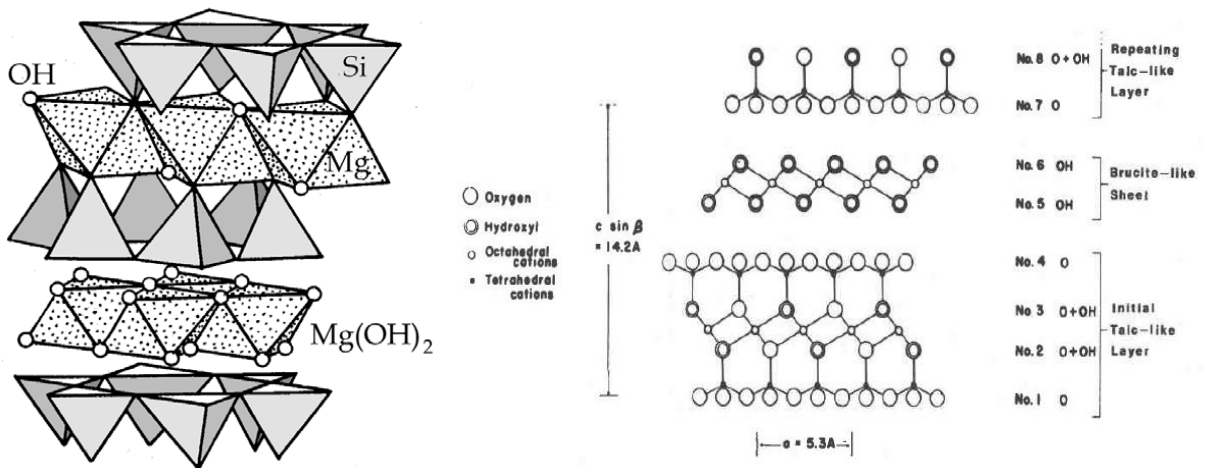


Рис. 1.14. Схема структури клінохлору [72, 73]

Після кислотної обробки термічно-спученого флогопіту в твердій фазі визначається паргасит (Prg) (див. табл. 4.2). Паргасит, як і тремоліт, належить до силікатів стрічкової структури (рис. 1.15).

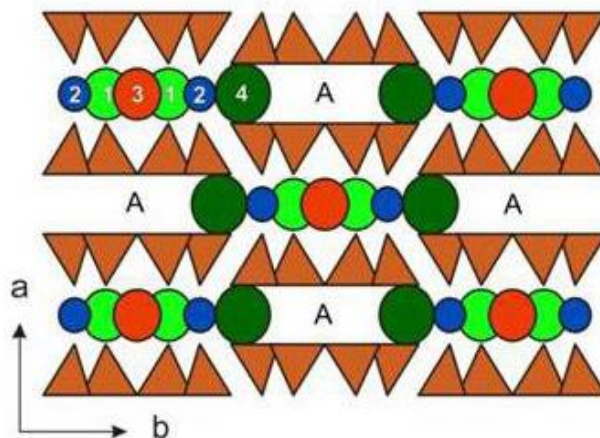
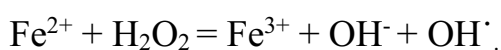
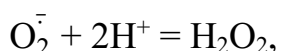
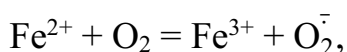
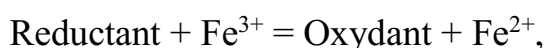


Рис. 1.15. Схема структури паргаситу [74]

Кожна з наведених фаз ідентифікована діопсид [75-77], тремоліт [78, 79], клінохлор [80-82], паргасит [83, 84] та охарактеризовані деякі властивості, в більшості здатність до адсорбції йонів металів [81]. Перелічені мінерали головно використовують як силікатні матеріали в технологіях отримання кераміки та цементу. Клінохлор має більш ширше застосування. Відомо, що клінохлор виконує роль каталізатора у реакції гідролітичної деполімерізації полімерних матеріалів, що є важливим у розв'язанні проблем утилізації полімерних відходів [85]. Автори [86] показали, що клінохлор виявив адсорбційні властивості щодо катіонних барвників. Модифікування клінохлору триазоловим лігандом призводить до зростання адсорбційної ємності щодо Pb(II), Co(II) та Zn(II) [81] та стабілізації наночастинок Cu [87] і Pd [88], які виявилися ефективними «зеленими» каталізаторами синтезу 1,2,3 триазолів у воді [87] та реакцій відновлення нітробензолів [88]. Виявлено синергетичний ефект Pd в сукупності з Fe, що входить до складу клінохлору.

Тремоліт має обмежене застосування через його токсичність, яка на думку авторів [79], обумовлена генеруванням OH^\cdot -радикалів за циклом Габера-Вейса:

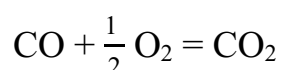


1.10. Закріплені на носіях різної природи сполуки паладію(II) і купруму(II) в реакції окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем

1.10.1. Характеристика молекули CO

Будова та фізико-хімічні властивості молекули CO всебічно описані в працях [1, 89-92]. В зв'язку з цим перелічимо тільки деякі важливі властивості, які визначають реакційну здатність молекули монооксиду карбону. Виходячи із будови, молекула CO характеризується біфільними властивостями: при

координації з перехідними металами формує σ -донорний та π -акцепторний зв'язки. Саме в результаті переносу електронної густини з занятої d-орбіталі центрального атома на вільні π^* -орбіталі молекули CO відбувається її активація – зниження порядку та енергії зв'язку. Молекула CO – сильний відновник ($\varphi_{\text{CO}_2/\text{CO}} = -0,12 \text{ В}$), при кімнатній температурі відновлює йони металів з високим редокс-потенціалом (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+}), але за нормальних умов реакція



не відбувається через заборону по симетрії [93]. Термодинамічно ця реакція можлива ($\Delta H_{298}^0 = -286$, $\Delta G_{298}^0 = -256$ кДж/моль; $\Delta S = -20,770$ е.о.), але через просторові обмеження відбувається або за умови високої температури, або в присутності каталізатора [1]. Практичне значення мають каталізатори, які виявляють активність при температурі навколишнього середовища. За формою знаходження каталітичної компоненти вони класифікуються як металеві (відновлена форма), оксидні та металокомплексні. Серед металевих високу активність демонструють золоті нанокаталізатори [94-96]. В засобах захисту органів дихання переважно використовують оксидний каталізатор – гопкаліт [97, 98]. Металокомплексні каталізатори представлені головню каталізаторами Вакер-типу, до складу яких входять сполуки паладію(II), купруму(II) та носії різної природи [1-17, 99, 100].

1.10.2. Фундаментальні чинники, що впливають на активність каталізатора Вакер-типу

З огляду на дослідження в області розробки закріплених на різні носії каталізаторів Вакер-типу визначено першорядні чинники, що впливають на активність та стабільність каталізатора в реакції окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем.

Природа прекурсорів Pd(II) і Cu(II) суттєво впливає на ступінь конверсії монооксиду карбону. Найбільшу активність виявляє каталізатор

$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а у разі $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ступінь конверсії дорівнює нулю [101].

Метод отримання каталізатора впливає не тільки на його активність, але й на відтворюваність властивостей, що важливо при розробці технології виробництва каталізатора. Доведено, що раціональним способом закріплення сполук паладію(II) та купруму(II) є імпрегнування носія по вологоємності. Різновидами способів є просочування в одну стадію [101, 102], в дві стадії [9]; просочування водними [102], органічними, водно-органічними [103, 104] та аміачними [105, 106] розчинами. Температура сушіння в незахищеному середовищі коливається від 100°C до 150°C ; композиції із аміачного розчину сушать при 110°C , а потім прожарюють при 300°C .

В останні роки вчені переважно досліджували стан паладію та купруму на різних носіях. Лише в деяких випадках, незалежно від природи носія (Al_2O_3 , АВ, SiO_2), паладій знаходиться тільки у формі Pd^{2+} [101, 107, 108]. Вбільшості у складі каталізатора фіксують різні форми паладію, а саме Pd^{2+} , Pd^+ , Pd^0 [10, 109, 110], та підвищення активності каталізатора пояснюють наявністю Pd^+ [111], якому приписують найвищу активність [112].

Носій, завдяки варіюванню структурних та фізико-хімічних властивостей, суттєво впливає на активність каталізаторів Вакер-типу в реакції окиснення монооксиду карбону киснем [1-3]. В табл. 1.11 узагальнені дані про склад закріплених металокомплексних каталізаторів, умови їх тестування та активність в реакції окиснення СО. Треба зазначити, що у якості носіїв традиційно використовуються Al_2O_3 та активоване вугілля (АВ). Останнім часом в якості вуглецевих матеріалів (ВМ) запропоновані «Карбопон» та «Бусофіт», які мають високорозвинену поверхню $670\text{-}780 \text{ м}^2/\text{г}$, але композиції, до складу яких додатково ввели $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, показали низьку активність – ступінь перетворення СО складала всього 57 та 28% [9]. Звертає 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°C та -10°C [105]. Крім того, встановлено, що за умови 25°C активність каталізатора не змінюється протягом 30 годин, хоча

каталізатор однакового складу, але отриманий імпрегнуванням носія ізопропаноловим розчином, стабільно працює тільки 5 годин [6].

Таблиця 1.11

Закріплені на носіях різної природи каталізатори Вакер-типу в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

Склад каталізатора	Характеристика носія	m _к , г	C _{CO} ^п , мг/м ³	ω, год ⁻¹ або W _{питт} , л/г·год	τ', с	Показники активності			Літ-ра
						η, %	t, °C	стабільність, 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 _{питт} =950 м ² /г d ₃ =1-2 мм	2,5	6250	1120 год ⁻¹	3,21	98	20	2,5	[9]
Pd(II)-Cu(II)-Fe(III)/BM 1,25 мас. % Pd 6,25 мас. % Cu 0,50 мас. % Fe	BM = Карбопон S _{питт} = 780 м ² /г d _в =5-10 мкм	1,0	375	10000 год ⁻¹	0,36	57	20	2,5	[9]
	BM = Бусофіт S _{питт} = 670 м ² /г d ₃ =5-10 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 мм	0,2	1875	15000 мл/г·год	-	100	0	-	[105]
Імпрегнування носія спиртовим розчином		0,2	1875	15000 мл/г·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 мл/г·год	-	100 100	60 25	30 5	[6]
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 – палигорскіт S _{питт} = 107 м ² /г S _{питт} = 24,0 м ² /г S _{питт} = 86,0 м ² /г	0,3	6250	6000	-	30	25	-	[16]
		0,3	6250	мл/г·год	-	~100	25	>20	

Продовження таблиці 1.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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	100	[90]
K ₂ PdCl ₄ - Cu(NO ₃) ₂ - KBr/3Н-Кл-0,5 0,46 мас. % Pd 2,30 мас. % Cu 1,18 мас. % Br	3Н-Кл-0,5 – кислото- модифікований кліноптилоліт	10,0	300	6000 мл/Г·ГОД	0,6	97	20	>100	[92]
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	[91]

Сполуки Pd(II) та Cu(II), закріплені на активованому вугіллі, малоактивні [9]. Каталізатор забезпечує 98 % ступінь очистки повітря від СО за умови, що ефективний час контакту ГПС з каталізатором становить 3,21 с. Купрум-паладієві-каталізатори на основі природних носіїв, а саме палигорскіт (Pal) [16], бентоніт (Бент(Д)) [91], кліноптилоліт [92] та базальтовий туф (БТ) [90] виявили високу активність за наступних умов. Каталізатор PdCl₂-CuCl₂-Cu(NO₃)₃/Pal показав високу активність після прожарювання при 300°C. Необхідно зауважити, що цей каталізатор отримували з додаванням розчину аміаку. Кліноптилоліт, базальтовий туф та бентоніт попередньо модифікували киплячою нітратною кислотою (3 М та 6 М) впродовж 0,5, 1 та 6 годин. Дані про кінетику окиснення СО в присутності каталізаторів вказують на те, що для каталізатора на основі Pal висока ступінь перетворення СО досягається лише через 120 хв. Для каталізаторів на основі кліноптилоліту, бентоніту та базальтового туфу стаціонарний режим конверсії СО за умови $C_{CO}^K < ГПК_{CO}$ досягається впродовж 5-20 хв. Каталізатори [90-92] показали високу стабільність впродовж більше 100 год їх випробування.

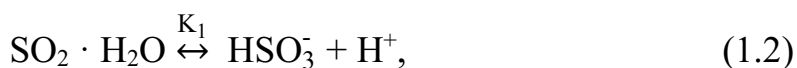
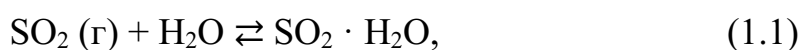
Критичний огляд літературних джерел [9, 101, 102, 104, 112-114] стосовно впливу природи носія на активність каталізатора Вакер-типу в реакції окиснення монооксиду карбону показав, що серії отримані за різних експериментальних умов, тому порівняння активності каталізаторів буде коректним тільки в межах однієї серії. В більшості випадків автори згаданих робіт, крім [112], не розкривають фізико-хімічну суть впливу носія на активність каталізатора Вакер-типу в реакції окиснення монооксиду карбону.

На основі послідовних досліджень впливу природи носія на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізатора зроблені узагальнюючі висновки [1-3, 90-92]: носій не є інертною підложкою, а через свої фізико-хімічні властивості впливає на процеси поверхневого комплексоутворення паладію(II) і купрум(II) та склад активних комплексів; дієвим методом регулювання фізико-хімічних властивостей носія є обробка його протонними кислотами за умови варіювання природи та концентрації кислоти, температури та тривалості контакту кислоти зі зразками; природні носії, що належать до однієї мінеральної групи, можуть відрізнятися фазовим складом та морфологією, що буде суттєво впливати на активність каталізатора; під дією кислоти в природних матеріалах відбуваються фазові трансформації, які викликають зміну каталітичної активності комплексів паладію(II) та купрум(II).

1.11. Будова та фізико-хімічні властивості діоксиду сульфуру

Діоксид сульфуру є найбільш поширеним забруднювачем навколишнього середовища; газ без кольору із подразнюючим запахом, негативно впливає на органи дихання людини. Гранично-припустима концентрація відносно SO₂ в робочій зоні складає 10 мг/м³, що майже у два рази перевищує поріг відчуття запаху газу (~ 5,4 мг/м³) [115, 116].

Діоксиду сульфуру притаманна висока розчинність у воді (10,5 г/100 г, 20°C), яка супроводжується встановленням наступних рівноваг [117, 118]:

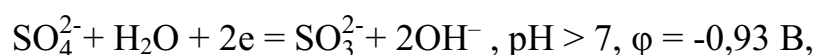
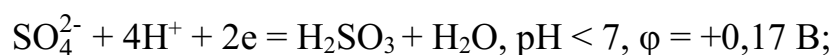




де $K_1 = 1,39 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,24 \cdot 10^{-8}$. Значення констант K_1 і K_2 вказують на те, що аніон HSO_3^- домінує в широкій області рН 1,5 – 6,5; при рН > 6,5 збільшується частка SO_3^{2-} .

В будові молекули SO_2 , яка описана різними методами [119, 120], треба відмітити наступне. Атом сульфуру знаходиться в sp^2 -гібридизації, що обумовлює кутову форму молекули з неподіленою парою електронів на атомі сульфуру. Крім того, неподілені пари електронів присутні на атомах кисню. Це обумовлює σ -донорні властивості молекули SO_2 та координацію до йонів металів через атом сульфуру або кисню [121-124]; наявність в структурі SO_2 вільних орбіталей [125] забезпечує акцепторні властивості молекули.

Діоксид сульфуру виявляє біфільні редокс-властивості. Як сильний відновник, що видно із наступних електрохімічних реакцій:



діоксид сульфуру окиснюється до сірчаної кислоти. В лужному середовищі відновні властивості діоксиду сульфуру (SO_3^{2-} - форма) посилюються. Окисні властивості діоксиду сульфуру (відновлення SO_2 до S) виявляються за умови високої температури та в присутності каталізаторів [126].

1.12. Загальна характеристика реакційної здатності діоксиду сульфуру та способів його знешкодження

Зважаючи на фізико-хімічні властивості SO_2 , способи знешкодження та утилізації SO_2 будуються на реакціях відновлення: відомий Клаус-процес: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ [127]; відновником виступає також CO, CH_4 [128]. У разі каталізаторів очистки газів від дизельних двигунів відновлення SO_2 до сульфуру знижує їх активність і тому розробляються методи утилізації сульфуру та відновлення активності каталізаторів [129]. Кисотно-основні реакції реалізуються в способах очистки газів за допомогою гідроксидів

лужних і лужно-земельних металів, аміаку та амінів [130, 131]. Висока полярність молекули SO_2 ($\mu = 1,61 \text{ D}$ [115]) обумовлює її здатність до адсорбції різними сорбентами, а саме Al_2O_3 , SiO_2 [132-134], природні цеоліти [135], синтетичні цеоліти [136-139]. В роботі [140] узагальнені результати досліджень щодо захисних властивостей цеолітів від діоксиду сульфуру та встановлено, що час захисної дії залежить від природи цеоліту, висоти шару та розміру часток, а також від концентрації SO_2 , наявності пари води.

Найбільш поширеними є методи, що базуються на окисненні діоксиду сульфуру киснем:



Ці дві реакції є термодинамічно можливими, але кінетично обмеженими, тому для прискорення використовують різні каталізатори, серед яких вуглецеві матеріали [134, 141-143], металеві [144, 145] та оксидні [146-149] каталізатори, сполуки перехідних металів в розчинах [150, 151] та закріплені на різних носіях [29, 30, 139].

Розглянемо закономірності каталітичного окиснення SO_2 за реакцією (1.5) в присутності сполук d-металів в розчинах. Виконано безліч досліджень, які узагальнені в оглядових роботах [150, 151]. Окреслимо важливі фундаментальні висновки, що впливають з аналізу вказаних та інших праць.

1. Встановлено, що типовими каталізаторами реакції (1.5) є сполуки Cu(II) , Fe(II, III) , Mn(II) , Co(II) . Залежно від природи йонів d-металів (M^{n+}) реакція окиснення SO_2 киснем здійснюється за трьома механізмами: а) радикально-ланцюговий з переносом одного електрону; б) нерадикальний за участю двох електронів; в) комбінований, що включає елементи механізмів (а) і (б).
2. Встановлені ряди активності йонів перехідних металів виявили суттєву залежність місцеположення M^{n+} від експериментальних умов. Так наприклад, за даними [152] Cu^{2+} очолює ряд активності $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$,

Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а за результатами [153] він завершує ряд активності $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

3. Каталітична активність M^{n+} залежить від природи прекурсора. В більшості випадків хлориди металів мають вищу активність, ніж нітрати, або сульфати.
4. Виявлені фундаментальні чинники, що впливають на активність M^{n+} в реакції (1.5): природа аніона; рН розчину; концентрація йонів металів; співвідношення $[\text{M}^{n+}]/[\text{S(IV)}]$, температура, йонна сила.
5. В біметальних системах йони металів в парі можуть викликати синергетичний ($K_s > 1$), адитивний ($K_s = 1$) та гальмуючий ($K_s < 1$) ефекти, де K_s – коефіцієнт синергізму. Показовою парою йонів металів є $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, для якої значення K_s , залежно від умов, коливається в широкому діапазоні від 14,4 до відсутності синергізму [154, 155].

Гомогенні металокомплексні каталізатори, через недоліки, не застосовуються для десульфурізації відходящих газів, а також в засобах захисту органів дихання. Проблема вирішується завдяки закріпленню металокомплексів на різних носіях при $T \leq 100-120^\circ\text{C}$ [29, 30]. Гетерогенізовані металокомплексні каталізатори окиснення діоксиду сульфуру киснем головно описані в роботах [29, 156, 157]. В якості носіїв сполук Cu(II) , Mn(II) , Co(II) , Fe(III) , Pd(II) використовували природні кліноптилоліт, бентоніти та трепели.

Висновки до розділу 1

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, бентоніти, кліноптилоліт та трепел 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 флогопіту.

2. Аналіз літературних даних показав відсутність систематичних досліджень впливу умов хімічного модифікування флогопіту (кислотна обробка та закріплення металокомплексних сполук) на його фазовий склад і фізико-хімічні властивості;

3. Відсутні дані щодо використання флогопіту та його модифікованих форм в якості носія сполук Pd(II) і Cu(II), каталітичні властивості яких виявляються в реакціях окиснення CO та SO₂.

4. Відсутні дані про синергізм дії сполук Pd(II) і Cu(II), закріплених на різних модифікованих формах флогопіту (\bar{S}), та вплив SO₂ на активність Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} каталізатора.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Способи модифікування природного флогопіту

У роботі використовували зразки комерційного природного концентрату та термічно-спученого флогопіту (П-Phl, ТС-Phl) (Постачальник «Укрвермікуліт»). Модифікування вихідних матеріалів здійснювали декількома способами: 1) кислотна обробка рефлакс-методом за умови різної концентрації нітратної кислоти (0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 М HNO_3) та різного часу контакту нітратної зі зразком ($\tau = 0,5; 1,0; 3,0; 4,0$ години); 2) кислотна обробка в статичному режимі за умови кімнатної температури (RT) та різної тривалості ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години); 3) хімічне спучення розчином пероксиду водню (30 мас. %) за умови кімнатної температури (20°C) та різної тривалості ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години).

У табл. 2.1. узагальнені методики отримання зразків, які використовували в якості носіїв (\bar{S}) металокомплексних сполук.

Таблиця 2.1

Зразки природного і модифікованих форм флогопіту та їх позначення

№	Умови отримання	Умовне позначення
Природний флогопіт		
1	Природний флогопіт сушили при 110°C впродовж 3 годин до сталої маси.	П-Phl
Зразки серії 8Н-Phl-τ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ години)		
2	Флогопіт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 8М HNO_3 при співвідношенні Т:Р = 1:2, потім відмивали до $\text{pH} \approx 5,0$ і сушили при 110°C впродовж 3 годин до сталої маси.	8Н-Phl-0,5
3	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 8М HNO_3 . Далі, як у п.2	8Н-Phl-1
4	Флогопіт кип'ятили 3 год. безперервно у 3М HNO_3 . Далі, як у п.2	8Н-Phl-3
5	Флогопіт кип'ятили 4 год. безперервно у 8М HNO_3 . Далі, як у п.2	8Н-Phl-4

Продовження табл. 2.1

Зразки серії $\bar{X}H-Phl-1$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1; 3; 4; 6; 8$)		
6	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 0,25М HNO_3 . Далі, як у п.2	0,25H-Phl-1
7	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 0,5М HNO_3 . Далі, як у п.2	0,5H-Phl-1
8	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 1М HNO_3 . Далі, як у п.2	1H-Phl-1
9	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 3М HNO_3 . Далі, як у п.2	3H-Phl-1
10	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 4М HNO_3 . Далі, як у п.2	4H-Phl-1
11	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 6М HNO_3 . Далі, як у п.2	6H-Phl-1
12	Флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 8М HNO_3 . Далі, як у п.2	8H-Phl-1
Зразки серії 8H-Phl-τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) за умови $t = 20^\circ C$		
13	Флогопіт модифікували 1 год. безперервно 8М HNO_3 за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:2. Далі, як у п. 2	8H-Phl-1
14	Флогопіт модифікували 24 год. безперервно 8М HNO_3 за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:2. Далі, як у п. 2	8H-Phl-24
15	Флогопіт модифікували 48 год. безперервно 8М HNO_3 за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:2. Далі, як у п. 2	8H-Phl-48
16	Флогопіт модифікували 72 год. безперервно 8М HNO_3 за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:2. Далі, як у п. 2	8H-Phl-72
Термічно-спучений флогопіт		
17	Термічно-спучений флогопіт сушили при $110^\circ C$ впродовж 3 годин до сталої маси.	ТС-Phl
Зразки серії $\bar{X}H-TC-Phl-1$ ($\bar{X} = 1; 2; 3; 6; 8$)		
18	Термічно-спучений флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 1М HNO_3 при співвідношенні Т:Р=1:6, потім відмивали до $pH \approx 5,0$ і сушили при $110^\circ C$ впродовж 3 годин до сталої маси.	1H-TC-Phl-1
19	Термічно-спучений флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 2М HNO_3 . Далі, як у п.18	2H-TC-Phl-1
20	Термічно-спучений флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 3М HNO_3 . Далі, як у п.18	3H-TC-Phl-1
21	Термічно-спучений флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 6М HNO_3 . Далі, як у п.18	6H-TC-Phl-1

Продовження табл. 2.1

22	Термічно-спучений флогопіт кип'ятили 1 год. безперервно у 8М HNO ₃ . Далі, як у п.18	8Н-ТС-Phl-1
Зразки серії 3Н-ТС-Phl-τ (τ=1; 24; 48; 72 години) за умови t = 20°C		
23	Термічно-спучений флогопіт модифікували 1 год. безперервно 3М HNO ₃ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:6. Далі, як у п. 18	3Н-ТС-Phl-1
24	Термічно-спучений флогопіт модифікували 24 год. безперервно 3М HNO ₃ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:6. Далі, як у п. 18	3Н-ТС-Phl-24
25	Термічно-спучений флогопіт модифікували 48 год. безперервно 3М HNO ₃ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:6. Далі, як у п. 18	3Н-ТС-Phl-48
26	Термічно-спучений флогопіт модифікували 72 год. безперервно 3М HNO ₃ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:6. Далі, як у п. 18	3Н-ТС-Phl-72
Хімічно-спучений флогопіт (ХС-Phl-τ)		
Зразки серії 30%Н₂О₂-Phl-τ (τ=1; 24; 48; 72 години) за умови t = 20°C		
27	Природний флогопіт модифікували 1 год. безперервно 30% розчином Н ₂ О ₂ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:2. Далі, як у п. 2	ХС-Phl-1
28	Природний флогопіт модифікували 24 год. безперервно 30% розчином Н ₂ О ₂ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:4. Далі, як у п. 2	ХС-Phl-24
29	Природний флогопіт модифікували 48 год. безперервно 30% розчином Н ₂ О ₂ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:4. Далі, як у п. 2	ХС-Phl-48
30	Природний флогопіт модифікували 72 год. безперервно 30% розчином Н ₂ О ₂ за умови кімнатної температури при співвідношенні Т:Р=1:4. Далі, як у п. 2	ХС-Phl-72
Зразки серії \bar{X}Н-ХС-Phl-τ ($\bar{X} = 1; 2; 3$ М HNO₃)		
31	30%Н ₂ О ₂ -Phl-τ (τ=24; 72) кип'ятили 1 год. безперервно у 1М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:6. Далі, як у п. 2	1Н-ХС-Phl-1
32	30%Н ₂ О ₂ -Phl-τ (τ=24; 72) кип'ятили 1 год. безперервно у 2М HNO ₃ . Далі, як у п. 2	2Н-ХС-Phl-1
33	30%Н ₂ О ₂ -Phl-τ (τ=24; 72) кип'ятили 1 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п. 2	3Н-ХС- Phl-1

2.2. Методика отримання металокомплексних каталізаторів

Металокомплексні каталізатори складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ (\bar{S} – носії, які описані в табл. 2.1) отримували методом імпрегнування носія масою 10 г та середнім розміром зерен $\bar{d}_3 = 0,75$ мм за вологоємністю водним розчином, що містить у заданих співвідношеннях сполуки Pd(II), Cu(II) та калію бромід. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25°C протягом 24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110°C 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 ($\lambda = 1,54178$ Å) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1$ см³ 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. Дифрактограми зразків носіїв (\bar{S}) та каталізаторів на їх основі обробляли за методом Рітвельда [158].

2.4. Скануюча 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 $K\alpha$ -лінією мангану. 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 Puchou/Pichoir), що дозволяє визначати хімічний склад з точністю 0,1 мас. %.

2.5. ІЧ-спектроскопія з Фур'є – перетворенням

ІЧ-спектри таблетованих зразків знімали на приладі Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 cm^{-1} , роздільна здатність 4 cm^{-1}). Суміш в співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr пресували під тиском 7 т/см² протягом 30 с.

2.6. Вимірювання рН суспензій

Для характеристики протолітичних властивостей поверхневих функціональних груп носіїв використовували рівноважне значення рН при контакті 0,2 г зразків (табл. 2.1) з 20 мл дистильованої води. Визначення рН проводили за допомогою приладу рН-150МІ зі скляним комбінованим електрод марки ЕСК-10603/7 при 20 °С і постійному перемішуванні суспензії.

Величину суспензійного ефекту (ΔpH_c) розраховували за рівнянням:

$$\Delta\text{pH}_c = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0, \quad (2.1)$$

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

2.7. Методика кінетичних досліджень та апаратура

Підготовка газоповітряної суміші (ГПС) та вимірювання концентрації CO та SO₂. Кінетику реакцій окиснення CO та SO₂ в присутності каталітичної композиції Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} 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 [90-92].

ГПС із заданою концентрацією CO отримували шляхом розведення концентрованого газу (98-99 об. % CO) очищеним повітрям до необхідної концентрації – 100; 200; 300 мг/м³. Початкову (C_{CO}^n) і кінцеву (C_{CO}^k) концентрації монооксиду карбону визначали за допомогою газоаналізатора 621EX04 ("Аналітприлад", Україна) чутливістю 2 мг/м³. Вологість ГПС (фГПС) підтримували постійною (65%). Лінійна швидкість ГПС у всіх дослідах, крім спеціально обумовлених, становила 4,2 см/с; температура 20°C.

ГПС, що містить SO₂ у концентрації 150 мг/м³, отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO₂ в змішувачі. Початкову ($C_{SO_2}^n$) та кінцеву ($C_{SO_2}^k$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 ("Аналітприлад", Україна), чутливість якого – 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{\omega(C_r^n - C_r^k)}{m_k}, \text{ моль}/(\text{г}\cdot\text{с}) \quad (2.2)$$

де $\omega = 1,67 \cdot 10^{-2}$ – об'ємна витрата, л/с; C_r^n , C_r^k – початкова та кінцева концентрації CO або SO₂, моль/л; m_k – маса зразка каталізатора, г.

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

$$k_I = \frac{1}{\tau_{\text{еф}}} \ln \frac{C_{CO}^n}{C_{CO}^k}, \text{ с}^{-1}$$

(2.3)

де $\tau_{\text{еф}}$ – ефективний час контакту ГПС з каталізатором, с.

Дослідні кількості CO та SO₂ ($Q_{\text{досл}}$), що прореагували, визначали з урахуванням експериментальної функції $\Delta C_r - \tau$. Ступінь перетворення CO та SO₂ ($\eta_{\text{ст}}$) і число каталітичних циклів (n) на моль Pd(II) ($Q_{\text{Pd(II)}}$) розраховували за формулами:

$$\eta_{\text{ст}} = \frac{(C_{\Gamma}^{\text{п}} - C_{\Gamma}^{\text{к}})}{C_{\Gamma}^{\text{п}}} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

$$n = Q_{\text{досл}} / Q_{\text{Pd(II)}}. \quad (2.5)$$

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

Висновки до розділу 2

Описано вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, які були використані в роботі. Описано способи модифікування зразків флогопіту та отримано наступні серії зразків: 1) 8Н-Phl- τ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$), в якій варіювали час контакту (τ , год) зразка з 8М HNO_3 за умови кип'ятіння; 2) 8Н-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$), в якій варіювали час контакту (τ , год) зразка з 8М HNO_3 за умови кімнатної температури; 3) \bar{X} Н-Phl-1 ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1; 3; 4; 6; 8$), в якій при сталому часі контакту варіювали концентрацію (\bar{X}) нітратної кислоти від 0,25 до 8 моль/л; 4) термічно-спучений флогопіт серій \bar{X} Н-ТС-Phl-1 та 3Н-ТС-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ год); 5) хімічно-спучений флогопіт серій ХС-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ год) та \bar{X} Н-ХС-Phl-1 ($\bar{X} = 1; 2; 3$ М HNO_3).

Для встановлення структурних та фізико-хімічних властивостей використано: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануючу електронну мікроскопію з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопію; рН-метрію; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення СО та SO_2 , а також для визначення часу захисної дії каталітичних композицій.

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПРИРОДНОГО ФЛОГОПІТУ, ЙОГО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ І КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/S

3.1. Фізико-хімічні характеристики природного та модифікованого флогопіту

3.1.1. Фазовий склад природного та модифікованого флогопіту

Природний флогопіт, в залежності від родовища, крім основної фази, містить різні домішки, наприклад кальцит, авгіт (augite), лейцит (leucite), цеоліт (analcime, phillipsite, chabazite), кварц і сліди albite [53]. Однак відомі приклади, коли природний мінерал є монофазним і містить тільки флогопіт [39]. На рис. 3.1 *a* представлена дифрактограма природного флогопіту, з якої випливає, що зразок є кристалічним і поліфазним за складом. Ідентифікацію фаз здійснювали за методом Рітвельда [158] (табл 3.1). Вміст флогопіту у вихідному зразку 41,2 мас. %. За такими міжплощинними відстанями d , Å: 10,0929; 5,0464; 3,3643; 3,1514; 2,5232; 2,1814; 2,0136; 1,6821; 1,5406; 1,4418; 1,3703; 1,2675 однозначно визначається фаза флогопіту. Індокси $[hkl]$ позначені на дифрактограмі. Рентгеноспектральні характеристики досліджуваного зразка флогопіту практично повністю збігаються з такими для флогопіту з Ковдорського родовища [32]: d , Å: 10,16; 5,07; 3,39; 2,53; 2,19; 2,03; 1,687; 1,545; 1,443; 1,373; 1,267. Слід зазначити, що в двох дифрактограмах виявляється характеристичне відбиття $[060]$ з міжплощинною відстанню (1,5406 і 1,545 Å), яке вказує на триоктаедричну структуру флогопіту. Для чистого флогопіту наводять такі значення d , Å для трьох інтенсивних базових рефлексів: 10,08; 3,37 і 2,02 Å [38], які ідеально збігаються для досліджуваного нами зразка П-Ph1. Поряд з фазою флогопіту, у складі мінералу ідентифіковані фази діопсиду (Di) 2θ (d , Å): 27,596 (3,2298); 35,430 (2,5315); 49,627 (1,8355); вермікуліту (Ver) 2θ (d , Å): 6,229 (14,1779); 19,081 (4,6475); 21,261 (4,1757); 25,104 (3,5445); тремоліту (Tr) 2θ (d , Å):

10,442 (8,464); 18,248 (4,8579); 27,017 (3,2976); 38,200 (2,3541); клінохлору (Clc) 2θ (d, Å): 6,262 (14,1031); 18,853 (4,7032); 22,459 (3,1556); 39,232 (2,2945). Деякі інші фази, наприклад кордієрит (cordierite) дають відбиття дуже низької інтенсивності.

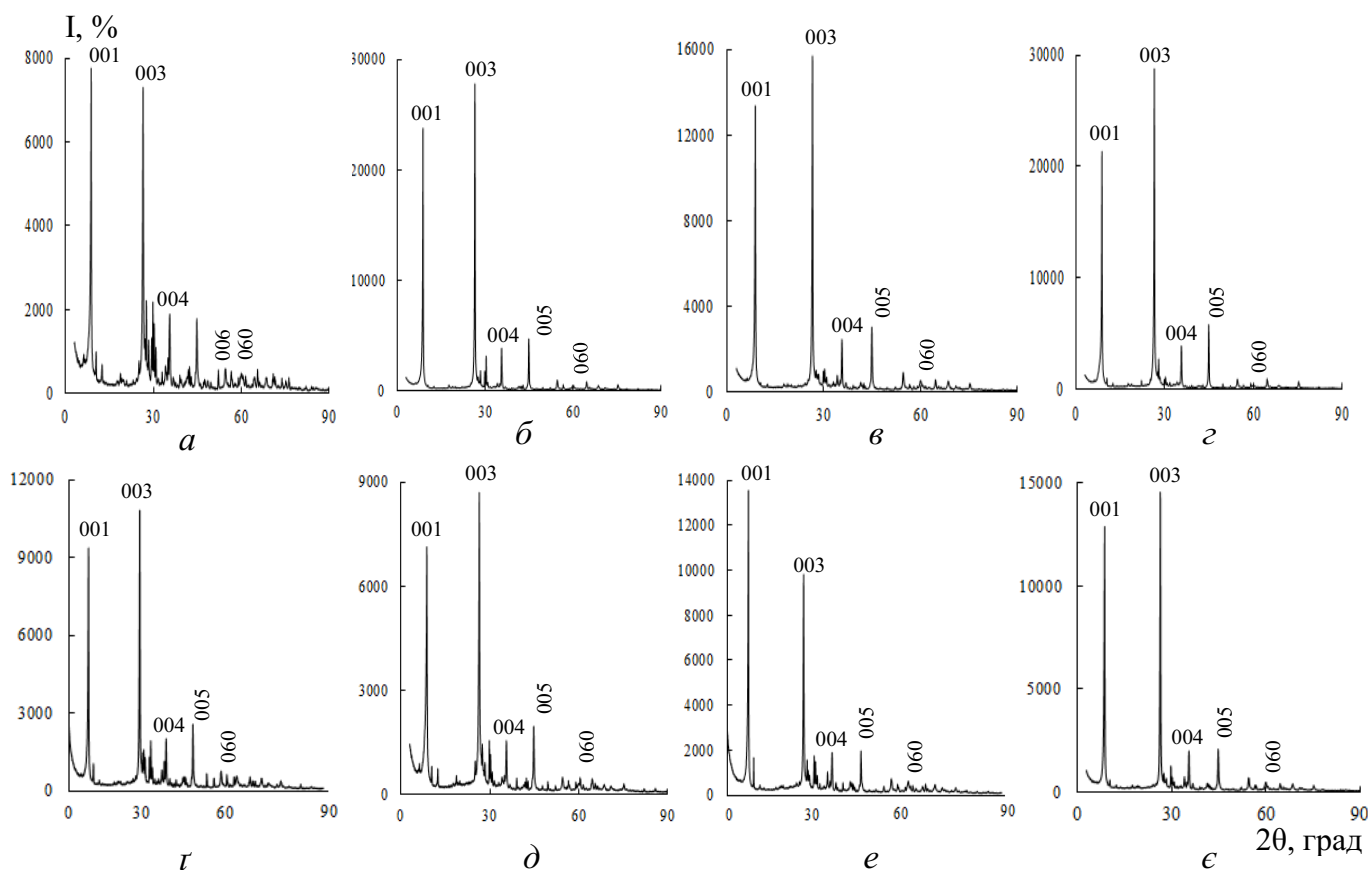


Рис. 3.1. Дифрактограми зразків природного флогопіту П-Phl (а), кислодно-модифікованого флогопіту, \bar{X} Н-Phl-1 (б-е) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1 (є)

$\bar{X} = 0,5; 1; 3; 4; 6; 8 \text{ M HNO}_3$

Дифрактограми кислодно-модифікованих зразків флогопіту \bar{X} Н-Phl-1 (рис. 3.1 б-е) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1 (є) свідчать про те, що зразки зберігають кристалічність; у разі каталізатора додаткові фази не визначаються. Результати ідентифікації фаз, їх вміст, параметри та об'єм комірки, середній розмір кристалітів узагальнені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фазовий склад зразків природного та кислотно-модифікованого флогопіту

Позначення зразка	Фаза	Вміст мас, %	Параметри комірки, (Å)	Ср. розмір кристалітів, (нм) / V_{cell} (Å ³)
П-Phl	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	41,2(7)	a=5,3332(11); b=9,2188(15); c=10,2651(6); $\beta=100,309(11)$	28/496,55(13)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	21,2(6)	a=9,7568(6); b=8,9197(5); c=5,2596(3); $\beta=105,917(5)$	78/440,18(5)
	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ _Tremolite_C2/m	13,6(8)	a=9,905(3); b=18,224(6); c=5,227(2); $\beta=105,21(3)$	47/910,5(6)
	$\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$ _Clinochlore-IIb-4_C-1	11,2(9)	a=5,293(4); b=9,291(8); c=14,131(15); $\alpha=87,25(10)$; $\beta=92,50(9)$; $\gamma=93,38(7)$	23/692,3(11)
	(MgFeAl) ₂ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ x4H ₂ O_Mg-Vermiculite_C2/c	4,5(4)	a=5,489(5); b=9,100(8); c=28,70(3); $\beta=100,79(11)$	30/1408(2)
	$\text{Na}_{0,68}\text{K}_{4,48}\text{Ca}_{2,24}(\text{Al}_{0,928}\text{Si}_{2,272}\text{O}_{6,4})\text{x}19\text{H}_2\text{O}$ _Merlinoite_Immm	3,6(5)	a=14,00(2); b=14,256(18); c=10,001(12)	29/1997(5)
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ _Albite_C-1	2,7(3)	a=8,078(3); b=12,956(8); c=7,212(4); $\alpha=92,84(8)$; $\beta=117,70(5)$; $\gamma=86,54(6)$	96/666,9(6)
0,5H-Phl-1	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	65,8(9)	a=5,3443(11); b=9,2186(17); c=10,2777(5); $\beta=100,579(12)$	/497,74(14)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	19,6(6)	a=9,7611(9); b=8,9294(9); c=5,2498(6); $\beta=105,995(8)$	/439,86(8)
	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ _Tremolite_C2/m	5,5(7)	a=9,922(7); b=17,899(12); c=5,229(4); $\beta=104,76(7)$	/897,9(11)
	$\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$ _Clinochlore-IIb-4_C-1	2,7(8)	a=5,25(2); b=9,40(4); c=14,20(4); $\alpha=86,5(4)$; $\beta=92,3(4)$; $\gamma=93,6(3)$	/697(4)
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ _Anorthite_P-1	6,4(5)	a=8,245(5); b=12,801(11); c=14,312(9); $\alpha=94,10(8)$; $\beta=116,65(6)$; $\gamma=90,19(7)$	/1345,5(16)
1H-Phl-1	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	70(2)	a=5,3396(12); b=9,2098(19); c=10,2665(5); $\beta=100,383(12)$	36/496,61(15)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	20,4(7)	a=9,7623(10); b=8,9290(10); c=5,2403(6); $\beta=105,900(8)$	132/439,31(8)
	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ _Tremolite_C2/m	2,7(8)	a=9,895(16); b=18,03(3); c=5,202(10); $\beta=105,47(18)$	52/895(3)
	$\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$ _Clinochlore-IIb-4_C-1	2,0(6)	a=5,26(3); b=9,43(4); c=14,22(5);	30/702(6)

			$\alpha = 86,0(7); \beta = 91,2(7); \gamma = 93,2(4)$	
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ _Anorthite_P-1	4,4(5)	$a=8,223(7); b=12,838(15); c=14,316(13);$ $\alpha = 94,92(12); \beta = 116,63(8); \gamma = 89,16(11)$	38/1345(2)
3H-Phl-1	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂ _Phlogopite-1M_C2/m	58(2)	$a=5,350(2); b=9,191(3); c=10,2785(8)$ $\beta = 100,65(2)$	33/496,7(3)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	12,0(7)	$a=9,7624(19); b=8,9309(17); c=5,2432(10);$ $\beta = 105,946(15)$	73/439,55(15)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	10(1)	$a=9,887(5); b=18,124(9); c=5,218(3);$ $\beta = 105,07(5)$	47/902,8(9)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	7(1)	$a=5,267(11); b=9,411(18); c=14,161(20);$ $\alpha = 86,66(19); \beta = 92,4(2); \gamma = 93,08(15)$	40/699(2)
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ _Anorthite_P-1	7 (1)	$a=8,232(4); b=12,965(8); c=14,332(7);$ $\alpha = 94,17(6); \beta = 116,83(4); \gamma = 89,56(5)$	95/1360,7(12)
	(Na _{0.84} Ca _{0.16})Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈ _Albite_C-1	6(1)	$a=8,122(4); b=12,810(7); c=7,115(3);$ $\alpha = 94,29(6); \beta = 115,81(4); \gamma = 89,07(5)$	88/664,4(5)
4H-Phl-1	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂ _Phlogopite-1M_C2/m	33,8(5)	$a=5,3329(9); b=9,2250(16); c=10,2623(5);$ $\beta = 100,337(12)$	29/496,67(12)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	19,5(4)	$a=9,7519(8); b=8,9164(7); c=5,2571(4)$ $\beta = 105,902(6)$	71/439,62(6)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	14,8(8)	$a=9,926(3); b=18,185(6); c=5,2121(18)$ $\beta = 105,02(3)$	47/908,7(5)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	11,1(9)	$a=5,277(4); b=9,311(8); c=14,143(11)$ $\alpha = 86,69(10); \beta = 92,61(10); \gamma = 93,00(7)$	23/692,2(10)
	(MgFeAl) ₂ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ x4H ₂ O_Mg-Vermiculite_C2/c	6,6(5)	$a=5,480(4); b=9,127(6); c=28,594(17);$ $\beta = 100,53(6)$	30/1406,2(15)
	Na _{0.68} K _{4.48} Ca _{2.24} (Al _{0.928} Si _{2.272} O _{6.4})x19H ₂ O_Merlinoite_Immm	8,7(5)	$a=13,902(8); b=14,387(8); c=9,993(5)$	29/1998,7(19)
	NaAlSi ₃ O ₈ _Albite_C-1	5,4(4)	$a=8,137(3); b=12,817(6); c=7,181(3);$ $\alpha = 93,54(5); \beta = 116,94(3); \gamma = 87,84(5)$	57/666,4(5)
6H-Phl-1	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂ _Phlogopite-1M_C2/m	48,7(6)	$a=5,3320(7); b=9,2262(10); c=10,2631(4);$ $\beta = 100,220(7)$	33/496,87(8)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	12,6(3)	$a=9,7601(7); b=8,9260(6); c=5,2592(4);$ $\beta = 105,881(6)$	79/440,69(6)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	8,1(5)	$a=9,901(4); b=18,206(8); c=5,228(3);$ $\beta = 105,27(5)$	47/909,1(7)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	17,9(7)	$a=5,3087(18); b=9,311(4); c=14,121(4);$ $\alpha = 87,37(5); \beta = 92,56(5); \gamma = 93,59(3)$	23/695,3(4)
	(MgFeAl) ₂ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ x4H ₂ O_Mg-Vermiculite_C2/c	2,7(3)	$a=5,501(6); b=9,122(10); c=28,49(3);$	30/1405(3)

			$\beta = 100,76(11)$	
	$\text{Na}_{0,68}\text{K}_{4,48}\text{Ca}_{2,24}(\text{Al}_{0,928}\text{Si}_{2,272}\text{O}_{6,4})\times 19\text{H}_2\text{O}$ _Merlinoite_Immm	5,8(4)	$a=13,945(10)$; $b=14,271(9)$; $c=10,028(5)$	29/1996(2)
	NaAlSi ₃ O ₈ _Albite_C-1	4,3(2)	$a=8,0847(17)$; $b=12,905(3)$; $c=7,2051(16)$; $\alpha = 92,75(4)$; $\beta = 117,41(2)$; $\gamma = 86,64(3)$	96/666,0(3)
Pd(II)-Cu(II)/ 6H-Phl-1	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	34,6(4)	$a=5,3264(6)$; $b=9,2288(10)$; $c=10,2618(4)$; $\beta = 100,283(8)$	35/496,33(8)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	17,9(4)	$a=9,7496(6)$; $b=8,9191(5)$; $c=5,2657(3)$; $\beta = 105,851(4)$	70/440,49(4)
	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ _Tremolite_C2/m	12,9(6)	$a=9,903(2)$; $b=18,237(5)$; $c=5,2239(15)$; $\beta = 105,24(3)$	47/910,3(4)
	$\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$ _Clinochlore-IIb-4_C-1	19,3(7)	$a=5,2994(13)$; $b=9,311(3)$; $c=14,157(3)$; $\alpha = 87,03(4)$; $\beta = 92,51(3)$; $\gamma = 93,75(2)$	28/695,6(3)
	(MgFeAl) ₂ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ×4H ₂ O_Mg-Vermiculite_C2/c	3,9(3)	$a=5,489(4)$; $b=9,098(7)$; $c=28,400(17)$; $\beta = 101,05(9)$	30/1391,9(17)
	$\text{Na}_{0,68}\text{K}_{4,48}\text{Ca}_{2,24}(\text{Al}_{0,928}\text{Si}_{2,272}\text{O}_{6,4})\times 19\text{H}_2\text{O}$ _Merlinoite_Immm	6,2(3)	$a=13,983(9)$; $b=14,277(8)$; $c=10,010(5)$	30/1998,3(20)
	NaAlSi ₃ O ₈ _Albite_C-1	5,2(2)	$a=8,0978(14)$; $b=12,812(3)$; $c=7,1863(15)$; $\alpha = 93,40(3)$; $\beta = 117,246(16)$; $\gamma = 86,25(2)$	96/661,1(2)
8H-Phl-1	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	37,6(6)	$a=5,3345(10)$; $b=9,2215(14)$; $c=10,2621(5)$; $\beta = 100,302(11)$	32/496,67(12)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	20,2(4)	$a=9,7561(7)$; $b=8,9164(6)$; $c=5,2615(4)$; $\beta = 105,910(6)$	71/440,16(5)
	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ _Tremolite_C2/m	10,3(7)	$a=9,918(4)$; $b=18,166(7)$; $c=5,216(2)$; $\beta = 105,41(4)$	47/906,0(6)
	$\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$ _Clinochlore-IIb-4_C-1	16,7(9)	$a=5,286(3)$; $b=9,273(5)$; $c=14,159(6)$; $\alpha = 87,02(6)$; $\beta = 92,40(6)$; $\gamma = 93,06(5)$	23/691,6(6)
	(MgFeAl) ₂ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ×4H ₂ O_Mg-Vermiculite_C2/c	2,9(4)	$a=5,484(8)$; $b=9,106(12)$; $c=28,47(3)$; $\beta = 101,16(18)$	30/1395(3)
	$\text{Na}_{0,68}\text{K}_{4,48}\text{Ca}_{2,24}(\text{Al}_{0,928}\text{Si}_{2,272}\text{O}_{6,4})\times 19\text{H}_2\text{O}$ _Merlinoite_Immm	7,7(6)	$a=13,909(9)$; $b=14,381(9)$; $c=10,007(5)$	29/2002(2)
	NaAlSi ₃ O ₈ _Albite_C-1	4,7(3)	$a=8,136(3)$; $b=12,795(7)$; $c=7,179(3)$; $\alpha = 93,12(6)$; $\beta = 117,19(4)$; $\gamma = 87,23(5)$	57/663,6(5)

Ми проаналізували, як змінюється вміст флогопіту та деяких домішкових фаз (діопсид, тремоліт, клінохлор) в кислотно-модифікованих зразках та представили ці результати у вигляді діаграми (рис. 3.2). Видно, що по відношенню до П-Phl співвідношення фаз суттєво змінюється для зразків 0,5Н-Phl-1, 1Н-Phl-1, 3Н-Phl-1. З подальшим збільшенням концентрації нітратної кислоти фазовий склад змінюється нерегулярно, але в межах близьких до вихідного зразка.

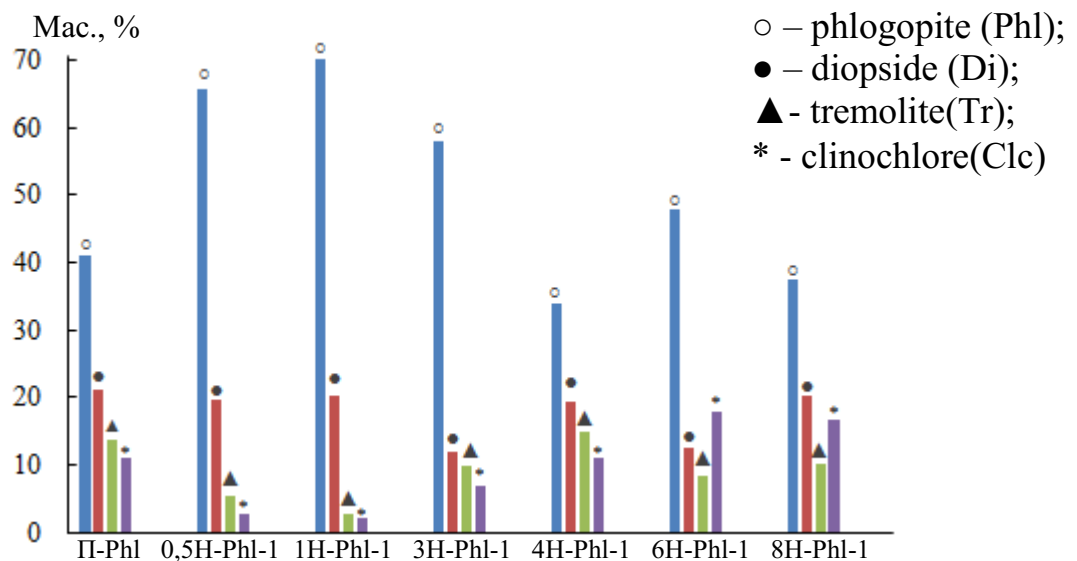


Рис. 3.2. Вплив кислотного модифікування на вміст фаз у флогопітовому концентраті. Позначення: ○ – Phl; ● – Di; ▲ - Tr; * - Clc

3.1.2. Морфологія природного та модифікованого флогопіту

Видно, що флогопіт (рис. 3.3 *a*) має типову пластинчасту морфологію [17, 34, 35, 39, 52, 73], проте в природному зразку поряд з основною фазою присутні домішкові фази, які представлені у вигляді агломератів різної форми і розмірів. Окремі ламелі (смужки) мають гладку поверхню без очевидних пір. Під дією нітратної кислоти структура флогопіту зазнає змін. Так у зразку 3Н-Phl-1 зберігається пластинчаста морфологія, проте з'являються окремі зруйновані деформовані пластини з нерівними краями, поверхня яких зморшкувата і покрита заглибленнями (рис. 3.3 *б*). У випадку 6Н-Phl-1 розшарування посилюється, між смужками утворюються порожнини різного

розміру; краї нерівні. При нанесенні солей Pd(II) і Cu(II) на кислотномодифіковану форму 6H-Phl-1 розшарування посилюється; ламелі частково зруйновані, поверхня не гладка, зморшкувата.

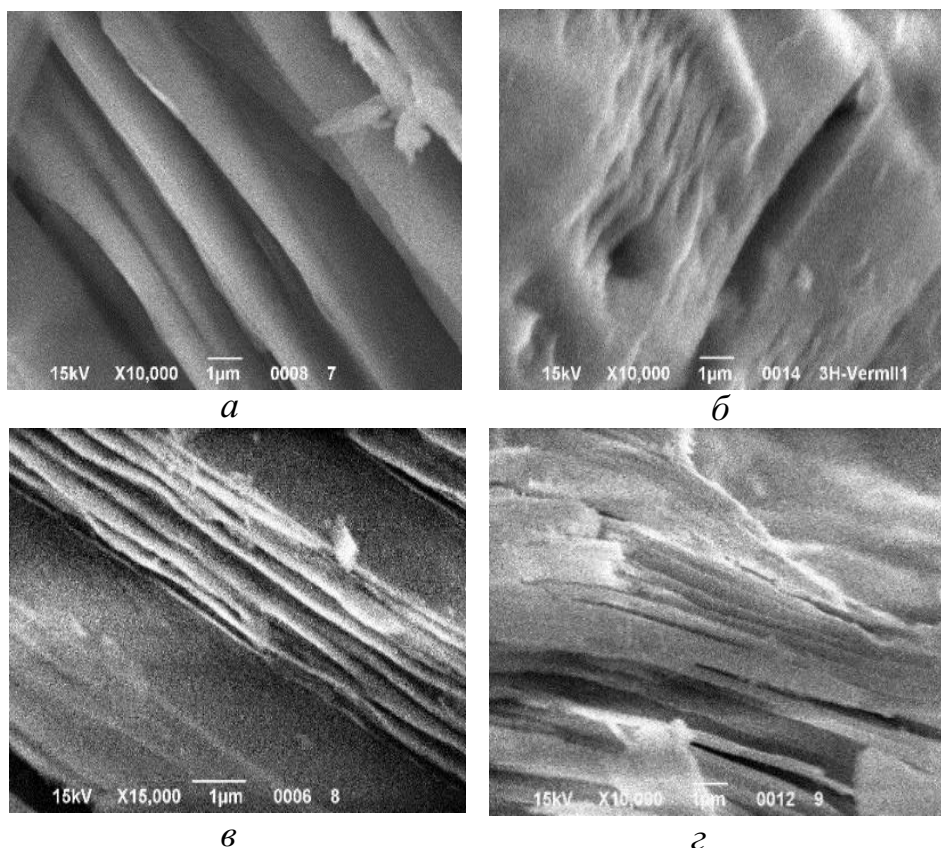


Рис. 3.3. СЕМ-зображення зразків природного (а), кислотномодифікованого 3H-Phl-1 (б), 6H-Phl-1 (в) флогопіту і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 (г)

3.1.3. ІЧ-спектральні характеристики природного та модифікованого флогопіту

Ідентифікацію спектрів зразків П-Phl, \bar{X} H-Phl-1 ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0$ і $8,0$ М HNO_3) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 здійснювали з урахуванням останніх публікацій [39, 53, 55]. На рис. 3.4 показані окремі фрагменти ІЧ-спектрів тих зразків, які демонструють найбільші структурні зміни, а в табл. 3.2 представлені результати ідентифікації ІЧ-спектрів та для порівняння показані деякі літературні дані.

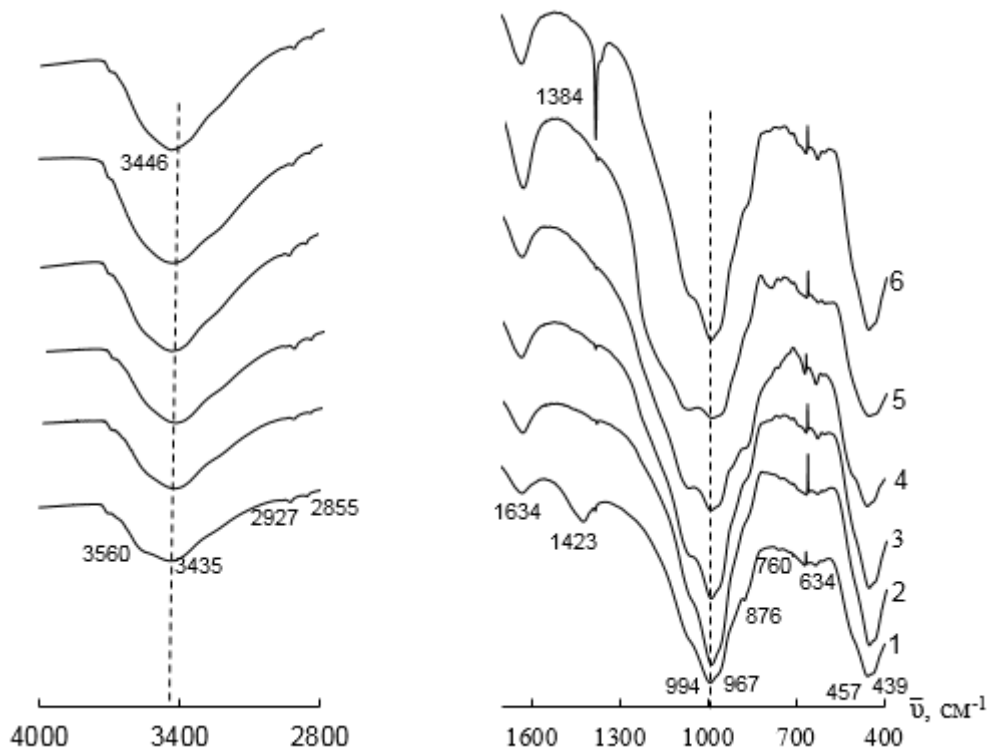


Рис. 3.4. ІЧ-спектри зразків природного флогопіту П-Phl (1), кислотно-модифікованих форм \bar{X} H-Phl-1 (2-5) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 (6). \bar{X} , моль/л: 2 – 3,0; 3 – 4,0; 4 – 6,0; 5 – 8,0.

Аналіз показав, що ІЧ-спектри досліджуваних у роботі зразків П-Phl і \bar{X} H-Phl-1 та представлених у публікаціях [39, 53, 55] мають близькі значення хвильових чисел, що характеризують валентні та деформаційні коливання структурних груп. Слід звернути увагу на такі особливості.

Найбільш інтенсивна характеристична смуга Si - O знаходиться в області 970-1000 cm^{-1} і вона дещо зсунута (низькочастотний зсув) в порівнянні з іншими шаруватими алюмосилкатами, наприклад, бентонітами [15]. Такі зміни обумовлені частковим руйнуванням шаруватої структури флогопіту та появою аморфного SiO_2 . В ІЧ-спектрі останнього зразка ($\bar{X} = 8,0$) чітко з'являється нова смуга при 790 cm^{-1} , яка характерна для коливань в силансової групи Si - O - Si аморфного силікагелю.

Таблиця 3.2

Хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах

Зразок	Структурні групи								Література
	$\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$ аморф. SiO_2	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-OH}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O-Si}}$ аморф. SiO_2	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\bar{\nu}_{\text{M-O-Si}}$ M=Al, Mg, Fe	
П-Phl	3435	1634	-	994	967 пл	-	457; 440 пл	876 пл; 760; 672; 634	
0,25H-Phl-1	3435	1636	-	994	962 пл	-	458; 440 пл	760; 673; 633	
0,5H-Phl-1	3436	1634	-	994	962 пл	-	458; 440 пл	760; 673; 634	
1H-Phl-1	3437	1634	-	994	962 пл	-	458; 440 пл	760; 674; 634	
3H-Phl-1	3435	1636	1073 пл	994	962 пл	-	458; 440 пл	760; 673; 634	
4H-Phl-1	3435	1634	1066 пл	993	962 пл	-	458; 440 пл	762; 672; 633	
6H-Phl-1	3435	1634	1069 пл	992	962 пл	-	458; 440 пл	871 пл; 764; 672; 633	
8H-Phl-1	3435	1635	1072	992	962	790 (різка)	458; 440 пл	761; 762	
Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1	3446 ($+\Delta\nu=11$)	1635	1069 пл	994	961	799	460; 440 пл	871 пл; 760; 673; 633	
Phlogopite (Pietrasecca village, central Italy)	3490	1635	-	1000	950	-	462	-	[53] *
Комерційний S & B Industrial Minerals	-	-	1060	980	945	-		670	[39] *

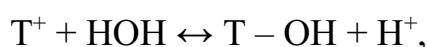
* за даними [39, 53] показані ті смуги поглинання, які описані у тексті статті.

Слід звернути увагу на деякі відмінності у положенні смуги поглинання, що відповідає валентним коливанням $\bar{\nu}_{\text{OH}}$ у молекулах води. У той самий час деформаційні коливання ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) характеризуються практично однаковим значенням хвильового числа. Слід зазначити, що в спектрі вихідного зразка виявляється смуга поглинання при 1423 cm^{-1} , яка вказує на наявність кальциту; смуга зникає після кислотної обробки.

У спектрі каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6H-PhI-1 порівняно зі спектром носія 6H-PhI-1 спостерігаються такі особливості: i) високочастотний зсув ($\Delta\bar{\nu} = +11 \text{ cm}^{-1}$) в області валентних коливань молекул води, що свідчить про «збурення» водневих зв'язків під дією іонів Pd(II) та Cu(II); ii) поява смуги при 790 cm^{-1} , яку приписують коливанням Si - O - Si в аморфному силікагелі, вказує на те, що під впливом іонів Pd(II) і Cu(II) відбувається також аморфізація флогопіту. Різка смуга при 1384 cm^{-1} обумовлена наявністю у складі каталізатора нітрату купруму(II).

3.1.4. Протолітичні властивості природного та кислотномодифікованого флогопіту

В результаті кислотного модифікування змінюються не тільки структура і морфологія флогопіту, але і кислотні властивості його поверхні. Флогопіт переходить в Н-форму, зростає вміст бренстедівських кислотних центрів [39]. Зміну кислотних властивостей поверхні контролювали шляхом вимірювання рН водної суспензії природного і кислотномодифікованих зразків флогопіту через 15 с (pH_0) і при досягненні рівноважного значення ($\text{pH}_{\text{ст}}$). Крім того, розрахована величина $\Delta\text{pH}_c = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0$, що характеризує суспензійний ефект (табл. 3.3). За умови $\Delta\text{pH}_c < 0$, кислотний центр Льюїса приєднує ОН-групу від молекули води:



що призводить до зниження рН суспензії.

Умова $\Delta\text{pH}_c > 0$ виконується для всіх кислотномодифікованих зразків флогопіту, що вказує на перебіг реакції:



яка супроводжується підвищенням рН суспензії.

Значення рН суспензії для П-Phl корелює з літературними даними [38]. Зі збільшенням концентрації нітратної кислоти значення рН_{ст} убуває.

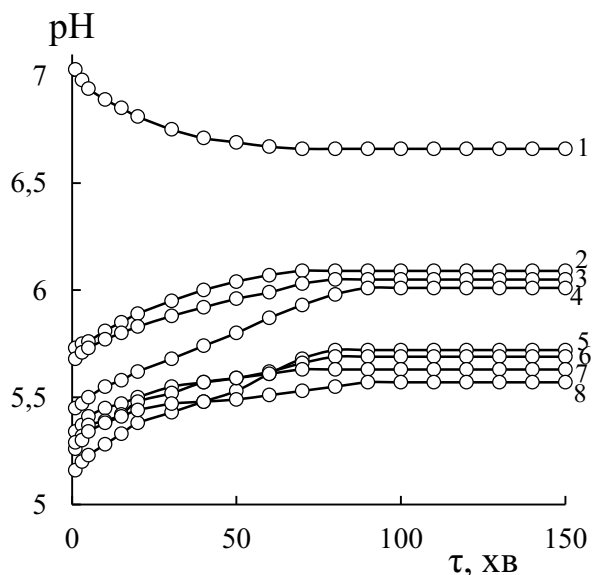


Рис. 3.5. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу τ :

1 – П-Phl; 2 – 0,25Н-Phl-1; 3 – 0,5Н-Phl -1;
4 – 1Н-Phl-1; 5 – 3Н-Phl-1; 6 – 4Н-Phl-1;
7 – 6Н-Phl-1; 8 – 8Н-Phl-1.

Таблиця 3.3

Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованих форм флогопіту

№	Зразок	рН ₀	рН _{ст}	ΔрН _с
1	П-Phl	7,03	6,66	-0,37
2	0,25Н-Phl-1	5,73	6,09	0,36
3	0,5Н-Phl-1	5,68	6,05	0,37
4	1Н-Phl-1	5,45	6,01	0,56
5	3Н-Phl-1	5,16	5,72	0,56
6	4Н-Phl-1	5,34	5,69	0,35
7	6Н-Phl-1	5,26	5,63	0,37
8	8Н-Phl-1	5,29	5,57	0,28

3.2. Закономірності окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на модифікованих формах флогопіту

3.2.1. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на П-Phl та \bar{X} Н-Phl-1

Результати тестування каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H-Phl-1$ представлені на рис. 3.6 і узагальнені в табл. 3.4. Слід зазначити, що зразки на основі природного флогопіту, а також модифікованих нітратною кислотою (0,25, 0,5, 1,0 моль/л) не виявили каталітичні властивості і на виході з реактора $C_{CO}^k = C_{CO}^n$ (табл. 3.4). Кінетичні дані відображають зміну кінцевої концентрації CO в часі при окисненні монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізаторів, в яких носіями виступають кислотно-модифіковані форми флогопіту $\bar{X}H-Phl-1$, де $\bar{X} = 3,0; 4,0; 6,0; \text{ і } 8,0$ М HNO_3 . Профілі кінетичних кривих є типовими для подібних каталізаторів [4, 11-15].

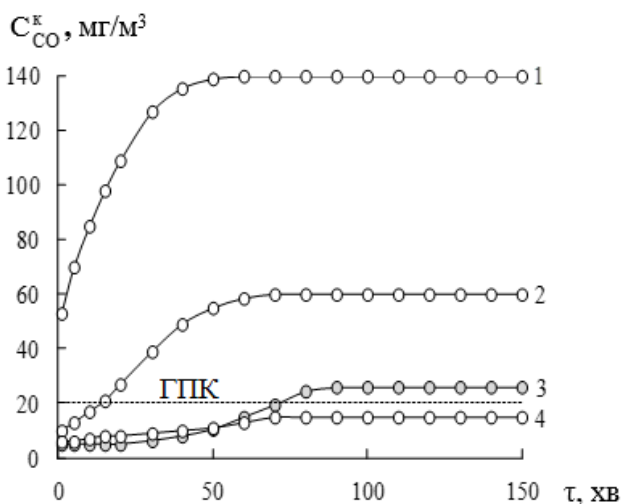


Рис. 3.6. Залежність кінцевої концентрації CO від часу в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

\bar{S} : 1 – 3Н-Phl-1; 2 – 4Н-Phl-1; 3 – 6Н-Phl-1; 4 – 8Н-Phl-1.

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³;

$U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °С

Для зразків каталізатора на основі 3Н-Phl-1 та 4Н-Phl-1 (криві 1, 2) концентрація на виході з реактора зростає і досягає постійного значення, однак $C_{CO}^k > ГПК_{CO}$. Для зразків каталізатора на основі 6Н-Phl-1 і 8Н-Phl-1 (криві 3, 4) протягом 70 хв $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$, і ця умова зберігається тривалий час для другого зразка (крива 4).

Розшарування флогопіту супроводжується збільшенням об'єму каталізатора, що при сталих геометричних параметрах реактора призводить до збільшення висоти шару (h) каталізатора. Особливо помітно збільшення h у разі носіїв 6Н-Phl-1 та 8Н-Phl-1. Зі збільшенням висоти шару каталізатора при сталій лінійній швидкості ГПС збільшується ефективний час контакту τ_{ef} ГПС з каталізатором, що призводить до зростання ступеня конверсії монооксиду карбону.

Таблиця 3.4

Вплив умов кислотного модифікування на активність каталізаторів

$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H-Phl-1$ в реакції окиснення CO киснем

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

$$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Носій	h, см	τ_{ef} , с	$pH_{ст}$	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %
				$W_{п}$	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
П-Phl	2,0	0,48	6,66	-	-	300	300	0
0,25Н-Phl-1	2,1	0,50	6,09	-	-	300	300	0
0,5Н-Phl-1	2,1	0,50	6,05	-	-	300	300	0
1Н-Phl-1	2,2	0,52	6,01	-	-	300	300	0
3Н-Phl-1	2,2	0,52	5,72	14,82	9,60	53	140	53
4Н-Phl-1	2,3	0,55	5,69	17,40	14,40	10	60	80
6Н-Phl-1	3,2	0,76	5,63	17,70	16,44	5	26	91
8Н-Phl-1	3,3	0,79	5,57	17,64	17,10	6	15	95

Відомо, що варіювання активності купрум-паладієвих комплексів, нанесених на природні носії, в реакції окиснення CO обумовлено зміною під дією протонних кислот структурних, морфологічних, текстурних і протолітичних властивостей носія [4, 11-15]. Результати, викладені в пунктах

вище, доводять, що за умови $C_{\text{HNO}_3} \geq 3,0$ моль/л флогопіт зазнає структурних, морфологічних змін, а протонування поверхневих центрів призводить до зменшення рН суспензії.

3.2.2. Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі 6H-Phl-1

Вплив концентрації Pd(II). Відомо, що помітна швидкість каталітичного окиснення CO киснем спостерігається тільки за умови одночасної присутності Pd(II) та Cu(II) і залежить від природи лігандів в їх координаційній сфері [1-3]. Як приклад, на рис. 3.7 показана зміна C_{CO}^k у часі при варіюванні вмісту Pd(II) у складі композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$ в межах від $0,34 \cdot 10^{-5}$ до $5,44 \cdot 10^{-5}$ моль/г за умови сталого вмісту купруму(II) та бромід-іонів.

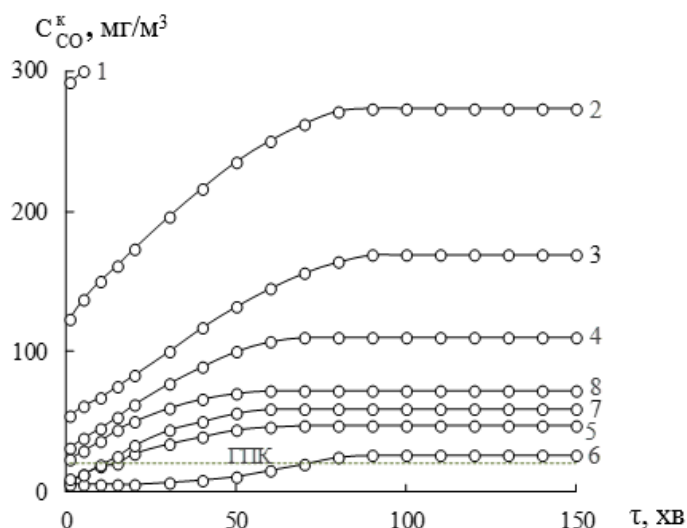


Рис. 3.7. Зміна кінцевої концентрації CO у часі в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$

$C_{\text{Pd(II)}} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,34; 3 – 0,68; 4 – 1,36; 5 – 2,0; 6 – 2,72; 7 – 3,05; 8 – 5,44

$C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{\text{CO}}^n = 300$ мг/м³

За відсутності паладію(II) монооксид карбону не окиснюється киснем, кінцева концентрація CO вже за 10 хв досягає початкової (крива 1). Звертаємо увагу на те, що стаціонарний режим окиснення CO встановлюється навіть при мінімальному вмісті паладію(II) у складі композиції (крива 2).

**Вплив концентрації Pd(II) у складі композиції
K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/6H-PhI-1 на кінетичні параметри реакції
окиснення СО киснем**

$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $m = 10 \text{ г}$; $h = 3,2 \text{ см}$; $\tau_{\text{эф}} = 0,76 \text{ с}$

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

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^k , МГ/М ³		$\eta_{\text{ст}}$, %	K_s
	$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
0	0,48	-	292	300	-	-
0,34	10,62	1,62	123	273	9	1,0
0,68	14,76	7,86	54	169	44	4,0
1,36	16,14	11,40	31	110	63	5,7
2,0	16,38	15,18	27	47	84	7,6
2,72	17,70	16,44	5	26	91	8,3
3,05	17,46	14,46	9	59	80	7,3
5,44	16,62	13,68	23	72	76	6,9

На рис. 3.8 представлена залежність $W_{\text{ст}} = f(C_{Pd(II)})$.

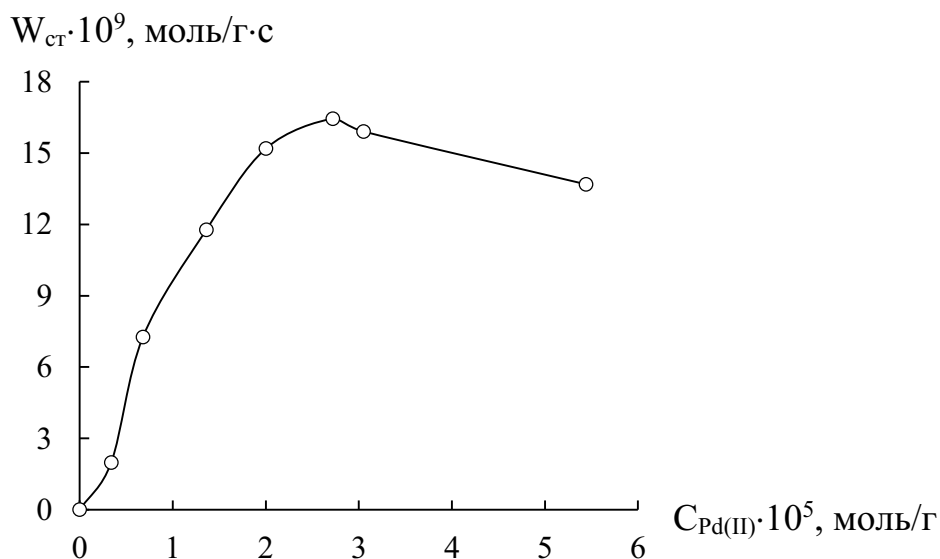


Рис. 3.8. Залежність $W_{\text{ст}}$ від концентрації паладію(II) у зразках K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/6H-PhI-1

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

Аналіз кінетичних параметрів реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ (табл. 3.5) показав, що зі збільшенням $C_{Pd(II)}$ швидкість реакції та ступінь конверсії CO збільшуються і досягають своїх максимальних значень при $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Вплив концентрації Cu(II). Вміст нітрату купруму(II) у складі композиції варіювали від $2,9 \cdot 10^{-5}$ до $8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г за умови сталого вмісту паладію(II) та бромід-іонів ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г). Видно (рис. 3.9, табл. 3.6), що за відсутності купруму(II), як і передбачалося, композиція виявляє надзвичайно низьку каталітичну активність ($C_{CO}^k = 267$ мг/м³, $\eta_{ст} = 11\%$) (крива 1). Зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ у складі композиції окиснення CO відбувається у стаціонарному режимі, кінетичні параметри значно покращуються. Слід зазначити, що при всіх $C_{Cu(II)}$ кінцева концентрація CO перевищує ГПК у повітрі робочої зони. Максимальний каталітичний ефект, при якому ступінь конверсії CO становить 91 %, досягається при $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г (рис. 3.10, табл. 3.6). Результати, які отримані при варіюванні $C_{Pd(II)}$ (рис. 3.7, табл. 3.5) та $C_{Cu(II)}$ (рис. 3.9, табл. 3.6) свідчать про наявність синергізму Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону. Синергетичний ефект охарактеризували константою синергізму (K_s), яку визначали з урахуванням параметра $\eta_{ст}$: $K_s = \frac{\eta_{ст}(Pd - Cu)}{\eta_{ст}(Pd(II)) + \eta_{ст}(Cu(II))}$.

Із отриманих даних (табл. 3.5 і 3.6) видно, що константа синергізму досягає максимального значення ($K_s = 8,3$) за умови співвідношення $C_{Cu(II)}:C_{Pd(II)} = 2:1$.

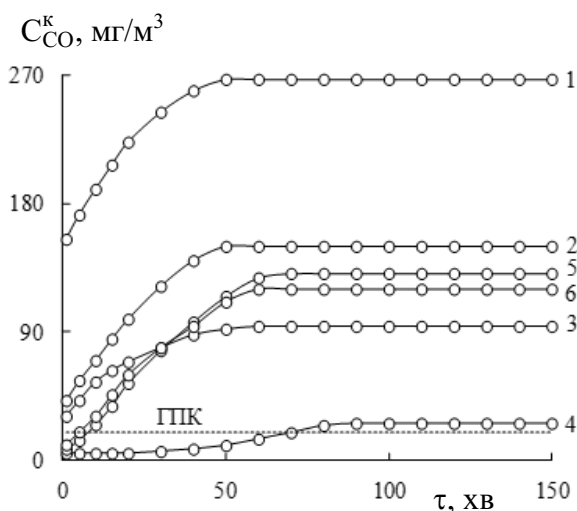


Рис. 3.9. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$
 $C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 2,9; 3 – 4,7; 4 – 5,9; 5 – 7,6; 6 – 8,8
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

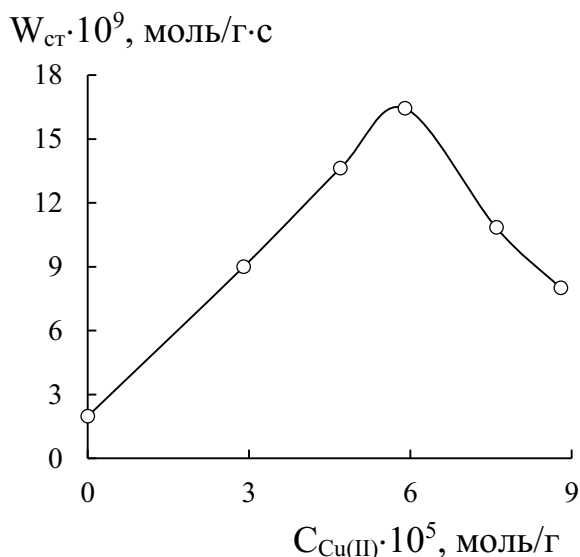


Рис. 3.10. Залежність $W_{ст}$ від концентрації купруму(II) у зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Таблиця 3.6

**Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції
 $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ на кінетичні параметри реакції
 окиснення CO**

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

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	h, см	$\tau_{эф}$, с	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %	K_s
			$W_{п}$	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
0	3,2	0,76	8,7	1,98	155	267	11	1,0
2,9			15,48	9,00	42	150	50	4,5
4,7			16,14	12,36	31	94	69	6,3
5,9			17,70	16,44	5	26	91	8,3
7,6			17,34	10,80	11	120	60	5,5
8,8			17,52	10,14	8	131	56	5,1

Вплив концентрації бромід-іонів. Вивчено вплив концентрації KBr в складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем. На рис. 3.11 показано зміну C_{CO}^k у часі при варіюванні вмісту KBr у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в межах від $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

За відсутності бромід-іонів монооксид карбону окиснюється киснем у стаціонарному режимі, проте кінцева концентрація CO перевищує ГПК приблизно в 10 разів (крива 1).

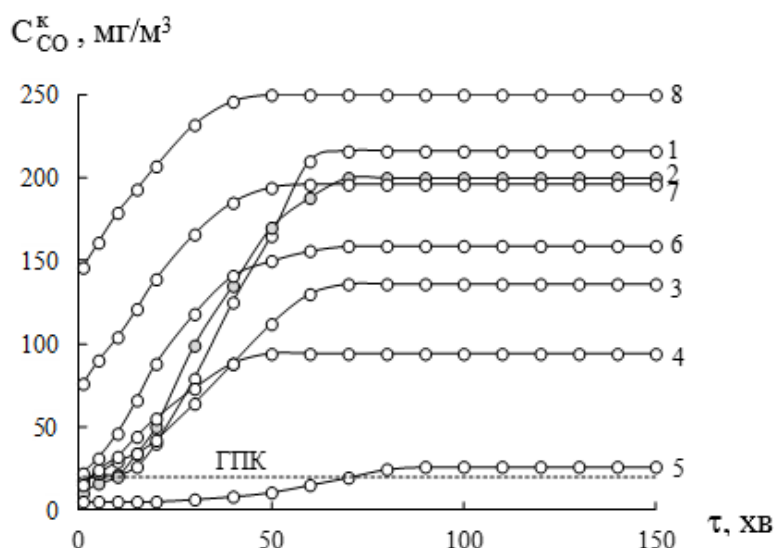


Рис. 3.11. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті бромиду калію у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-PhI-1$

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5 ; 4 – 0,75; 5 – 1,02; 6 – 1,5; 7 – 1,75; 8 – 2,0

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Зі збільшенням концентрації KBr кінетичні параметри реакції $W_{ст}$ (рис. 3.12), $\eta_{ст}$ (табл. 3.7) проходять через максимум при $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; максимальна ступінь конверсії CO досягає 91%; C_{CO}^k незначно перевищує ГПК_{CO}.

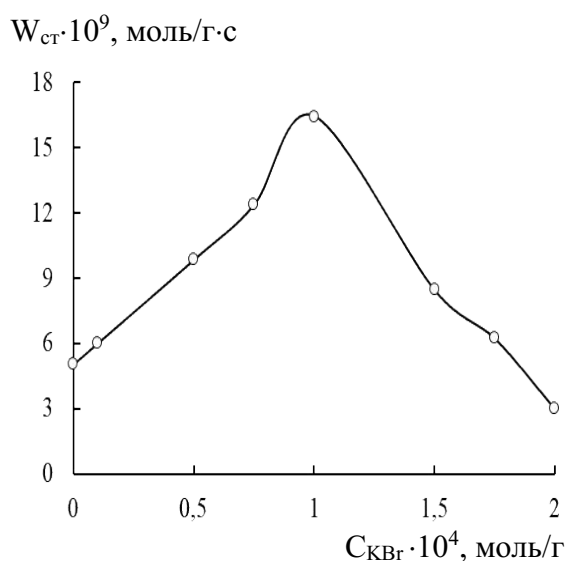


Рис. 3.12. Залежність $W_{ст}$ від концентрації бромиду калію в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-PhI-1$

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г;
 $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Таблиця 3.7

Вплив концентрації бромід-іонів у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO

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

$C_{KBr} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Г	h, СМ	$\tau_{\text{эф}}$, С	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·С)		C_{CO}^k , МГ/М ³		$\eta_{\text{ст}}$, %
			$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
0	3,2	0,76	16,92	5,04	18	216	28
0,10			17,40	6,00	10	200	33
0,50			16,98	9,84	17	136	55
0,75			17,10	12,36	15	94	69
1,02			17,70	16,44	5	26	91
1,50			16,68	8,46	22	159	47
1,75			13,44	6,24	76	196	35
2,00			9,24	3,00	146	250	17

3.2.3. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/8H-PhI-\tau$

Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-PhI-\tau$ ($\tau = 0,5, 1, 3, 4$) представлена залежностями $C_{CO}^k - \tau$ (рис. 3.13). Видно, що композиції на основі кислотномодифікованих форм флогопіту забезпечують істинно-каталітичне окиснення CO киснем.

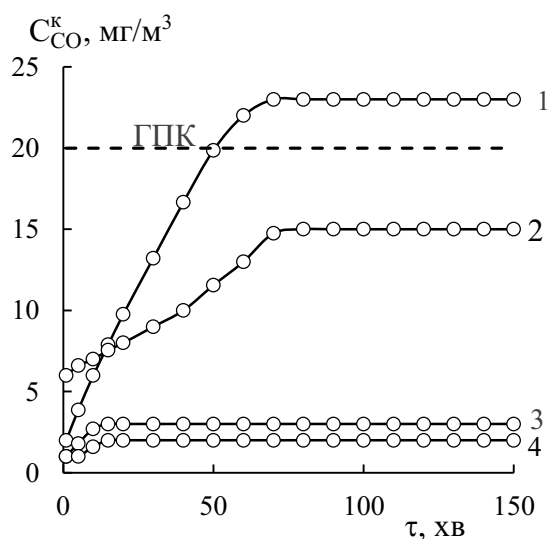


Рис. 3.13. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-PhI-\tau$ за умови різного часу контакту: τ : 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 4 годин

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

Максимальний каталітичний ефект спостерігається у випадку 8Н-Phl-4, який характеризується мінімальним значенням $pH_{ст}$. Для цього випадку ступінь перетворення CO становить 99 % та зі збільшенням часу контакту носія з 8 М HNO₃ активність каталізаторів змінюється у ряді: П-Phl << 8Н-Phl-0,5 < 8Н-Phl-1 < 8Н-Phl-3 ≈ 8Н-Phl-4 (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

**Кінетичні параметри реакції окиснення CO в присутності каталізаторів
K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/8Н-Phl-τ**

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

Носій	$pH_{ст}$	h, см	$\tau_{эф},$ с	$W \cdot 10^9,$ моль/(г·с)		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{ст},$ %
				W_n	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
8Н-Phl-0,5	5,61	3,3	0,79	17,88	16,62	2	23	92
8Н-Phl-1	5,57			17,64	17,10	6	15	95
8Н-Phl-3	5,52			17,94	17,82	1	3	99
8Н-Phl-4	5,50			17,94	17,88	1	2	99

**3.2.4. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II)
з поверхнею носія 6Н-Phl-1**

Для оцінки десорбції паладію(II) і купруму(II) із композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} запропоновано використовувати кінетичний метод, суть якого є зіставлення результатів по окисненню CO киснем в присутності контрольного та модельних зразків з даними по впливу $C_{Pd(II)}$ і $C_{Cu(II)}$ на кінетичні параметри реакції.

Десорбція Pd(II) та Cu(II) водою веде до зниження активності композиції по відношенню до контрольного зразка K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/6Н-Phl-1: в стаціонарному режимі підвищується C_{CO}^k , знижуються $W_{ст}$ та $\eta_{ст}$.

Після десорбції Pd(II) водою зразок майже не виявляє каталітичні властивості але стаціонарний режим зберігається, ступінь окиснення CO знизилась до 30 % (табл. 3.10). Десорбція Cu(II) відбувається частково, тому спостерігається зниження $\eta_{ст} = 50$ % (табл. 3.9).

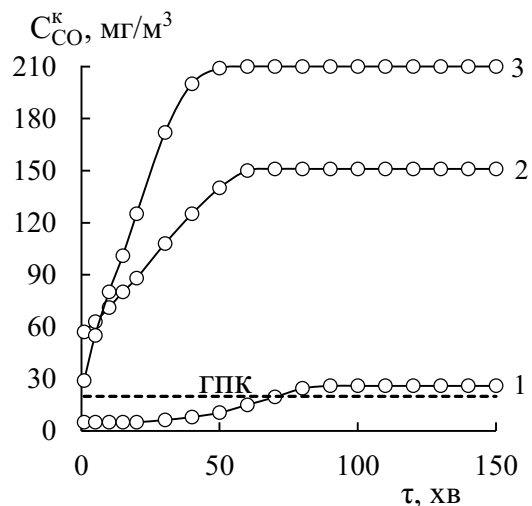


Рис. 3.15. Зміна активності зразка $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ при окисненні CO киснем в залежності від умов десорбції Pd(II) і Cu(II): 1 – контрольний зразок; 2 – десорбція Cu(II); 3 – десорбція Pd(II).

Таблиця 3.9

Результати тестування контрольного та модельних зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

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

Умови десорбції	h, см	$\tau_{\text{эф}}, \text{с}$	$W \cdot 10^9, \text{ моль/}(\text{г} \cdot \text{с})$		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}}, \%$	$\Delta\eta_{\text{ст}}, \%$
			$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
Контрольний зразок	3,2	0,76	17,10	16,44	15	26	91	0
Модельні зразки:			Десорбція Cu(II)					
H ₂ O (20 °C)	3,2	0,76	14,58	8,94	57	151	50	41
			Десорбція Pd(II)					
H ₂ O (20 °C)	3,1	0,74	16,26	5,10	29	210	30	61

3.3. Оптимізація умов використання каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в засобах захисту органів дихання людини від монооксиду карбону

3.3.1. Вплив вологості повітря на активність композицій Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1

Активність каталізаторів окиснення CO незалежно від форми знаходження складових каталізатора, суттєво залежить від відносної вологості повітря [90-92, 105]. Нами досліджено кінетику окиснення CO в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ при різній вологості ГПС (ФГПС)

(рис. 3.16, табл. 3.10). Видно, що при варіюванні ϕ від 30-90 % профіль кінетичних кривих не змінюється, але найменшу ступінь конверсії CO (найбільше значення $C_{CO}^k = 129 \text{ мг/м}^3$) встановлено при $\phi = 90 \%$ (табл. 3.10).

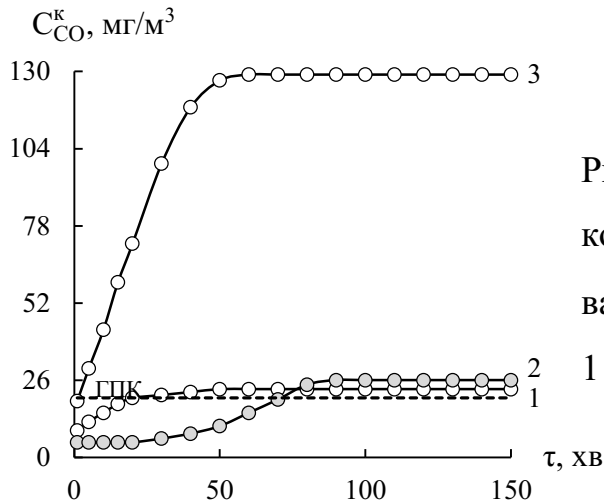


Рис. 3.16. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності композиції Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 при варіюванні відносної вологості ($\phi_{ГПС}$), %: 1 – 30; 2 – 65; 3 – 90.

Таблиця 3.10

Результати тестування зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в реакції окиснення CO киснем за умови різної вологості повітря

$$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10,0 \text{ г}; \tau_{ef} = 0,76 \text{ с};$$

$$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Відносна вологість, %	h, см	$W \cdot 10^7$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %
		$W_{п}$	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
30	3,2	17,46	16,62	9	23	92
65		17,70	16,44	5	26	91
90		16,86	10,26	19	129	57

3.3.2. Захисні властивості каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-Phl-1

Оптимізація маси каталізатора. При початкових концентраціях монооксиду карбону 100, 200, 300 мг/м³ та сталій лінійній швидкості ГПС ($U = 4,2 \text{ см/с}$) варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС (τ_{ef}) шляхом зміни маси каталізатора від 2,5 до 10,0 г (рис. 3.17-3.18, табл. 3.11).

Кінетика реакції окиснення CO при різних τ_{ef} та C_{CO}^n в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 (рис. 3.17 а-в) і Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-1 (рис. 3.18 а-в) демонструє схожість кінетичних кривих, що свідчить про однаковий механізм перебігу реакції. З представлених даних впливає, що при

кожний $C_{CO}^П$ зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону у стаціонарному режимі.

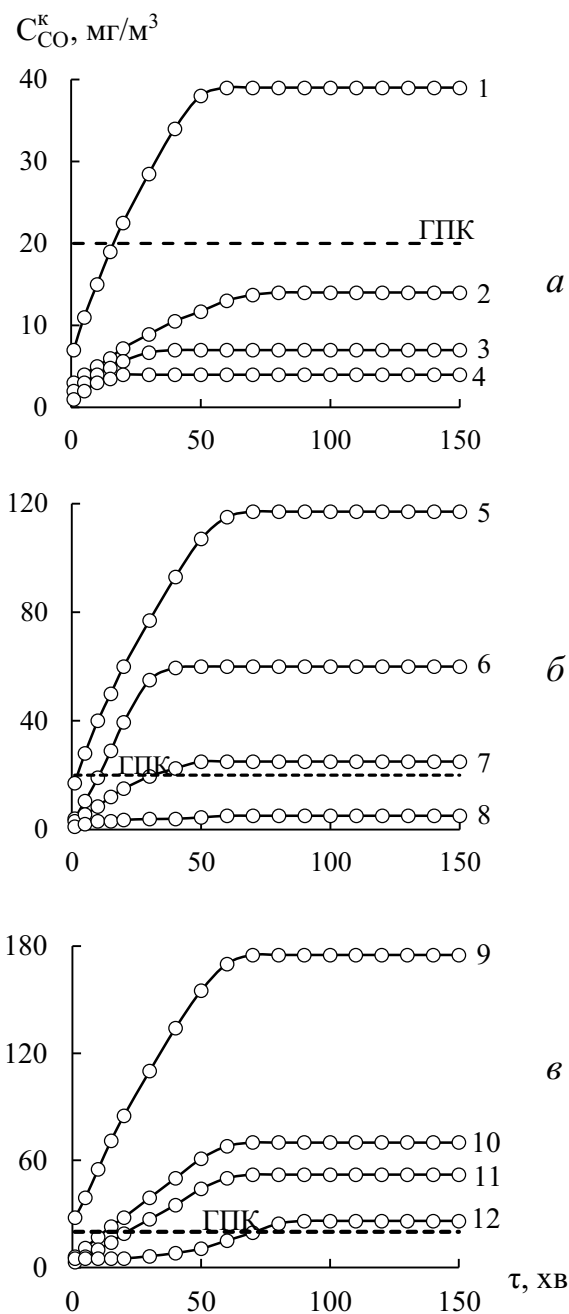


Рис. 3.17

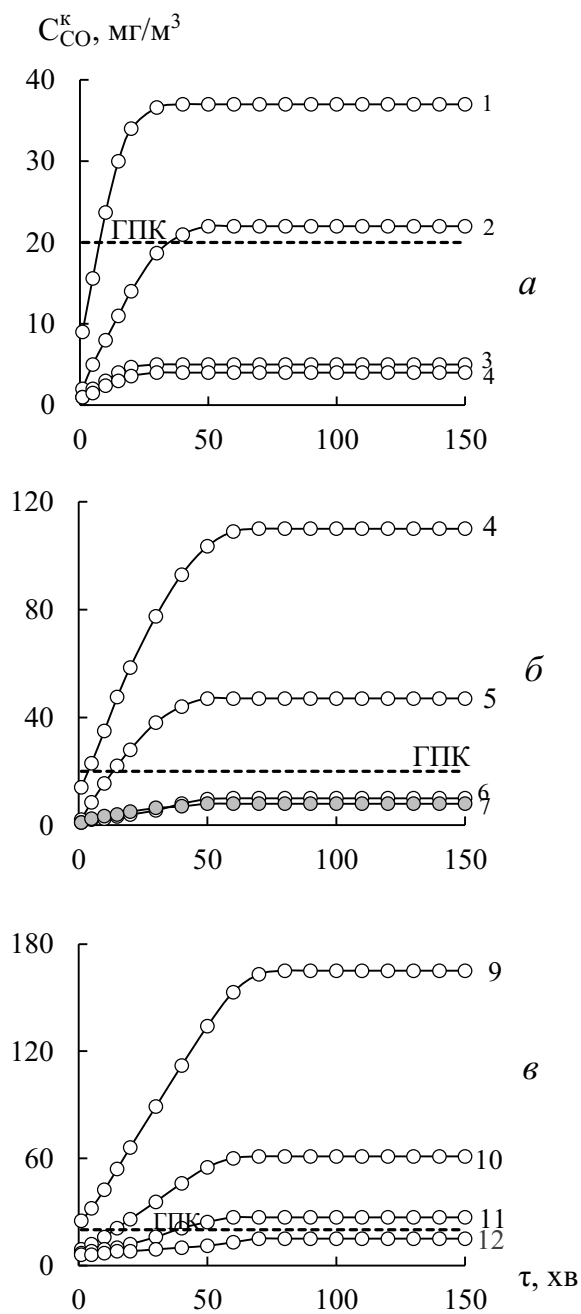


Рис. 3.18

Зміна C_{CO}^K у часі в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ при різних $C_{CO}^П$ в ГПС, mg/m^3 : *a* – 100; *б* – 200; *в* – 300

\bar{S} : 1 – 6H-PhI-1 (рис. 3.17); 1 – 8H-PhI-1 (рис. 3.18)

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

Таблиця 3.11

Вплив маси каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -PhI-1 на його активність в реакції окиснення CO киснем за умови різної початкової концентрації монооксиду карбону в ГПС

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

Маса, г	h, см	$\tau_{\text{эф}}$, с	$W \cdot 10^9$, МОЛЬ/(Г·с)		C_{CO}^k , МГ/М ³		$\eta_{\text{ст}}$, %
			$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
Pd(II)-Cu(II)/6H-PhI-1							
$C_{CO}^{\text{п}} = 100 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,6	0,14	11,16	14,64	7	39	61
5,0	1,6	0,38	11,64	10,32	3	14	86
7,5	2,6	0,62	7,84	7,44	2	7	93
10,0	3,2	0,76	5,94	5,76	1	4	95
$C_{CO}^{\text{п}} = 200 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,6	0,14	43,92	19,92	17	117	42
5,0	1,6	0,38	23,52	16,80	4	60	70
7,5	2,6	0,62	15,76	14,00	3	25	88
10,0	3,2	0,76	11,94	11,70	1	5	98
$C_{CO}^{\text{п}} = 300 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,6	0,14	65,28	30,00	28	175	42
5,0	1,6	0,38	35,28	27,60	6	70	77
7,5	2,6	0,62	23,76	19,84	3	52	83
10,0	3,2	0,76	17,70	16,44	5	26	91
Pd(II)-Cu(II)/8H-PhI-1							
$C_{CO}^{\text{п}} = 100 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,7	0,17	21,84	15,12	9	37	63
5,0	1,6	0,38	11,76	9,36	2	22	78
7,5	2,6	0,62	7,92	7,60	1	5	95
10,0	3,3	0,79	5,94	5,76	1	4	96
$C_{CO}^{\text{п}} = 200 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,7	0,17	44,64	21,60	14	110	45
5,0	1,6	0,38	23,76	18,36	2	47	77
7,5	2,6	0,62	15,92	15,20	1	10	95
10,0	3,3	0,79	11,94	11,52	1	8	96
$C_{CO}^{\text{п}} = 300 \text{ МГ/М}^3$							
2,5	0,7	0,17	66,00	32,40	25	165	45
5,0	1,6	0,38	34,92	28,68	9	61	80
7,5	2,6	0,62	23,44	21,84	7	27	91
10,0	3,3	0,79	17,64	17,10	6	15	95

За даними, що узагальнені в табл. 3.11, встановлено, що ступінь конверсії CO визначається початковою концентрацією монооксиду карбону та ефективним часом контакту ГПС з каталізатором: чим більше $\tau_{\text{еф}}$, тим більше $\eta_{\text{ст}}$; стабільна очистка від монооксиду карбону до ГПК в повітрі робочої зони забезпечується у разі використання каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$ при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 100 \text{ мг/м}^3$ з масою каталізатора (m_k) $\geq 5 \text{ г}$ та при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 200 \text{ мг/м}^3$ при $m_k = 10 \text{ г}$, а у випадку $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/8\text{H-Phl-1}$ при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 100 \text{ мг/м}^3$ з масою каталізатора (m_k) $> 5 \text{ г}$ та при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 200 \text{ мг/м}^3$, і тільки з масою 10 г при $C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300 \text{ мг/м}^3$.

Оптимізація температури сушки каталізатора. При сталій початковій концентрації монооксиду карбону 300 мг/м^3 та постійній лінійній швидкості ГПС ($U = 4,2 \text{ см/с}$) варіювали температуру сушки каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$ від 110 до 300°C (рис. 3.19, табл. 3.12).

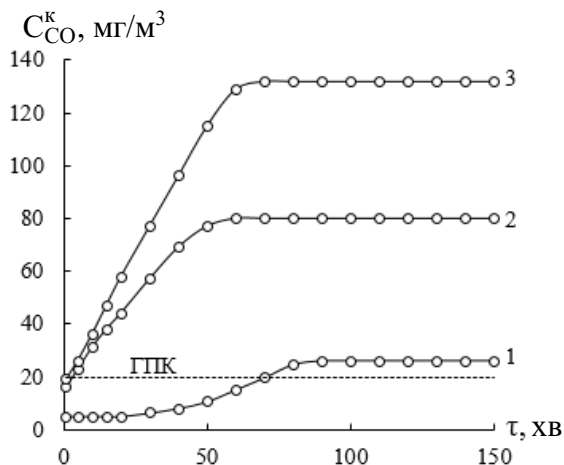


Рис. 3.19. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$ при різних температурах сушки: 1 – 110°C , 2 – 200°C , 3 – 300°C

Таблиця 3.12

**Вплив температури сушки на активність каталізатора
 $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$**

$$C_{\text{CO}}^{\text{п}} = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}$$

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

Зразок	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{ см}$	$\tau_{\text{еф}}, \text{ с}$	$W \cdot 10^9, \text{ моль}/(\text{Г} \cdot \text{с})$		$C_{\text{CO}}^{\text{к}}, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}}, \%$
				$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
6H-Phl-1	110	3,2	0,76	17,70	16,44	5	26	91
	200			17,04	13,20	16	80	73
	300			16,86	10,08	19	132	56

Встановлено, що каталізатор $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ при температурі $110^\circ C$ виявляє найвищу активність.

Вплив SO_2 на активність композиції $Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1$. Відомо, що діоксид сульфуру є отрутою для багатьох каталізаторів окиснення монооксиду карбону, які містять паладій(II). Нами досліджено вплив кількості поглиненого діоксиду сульфуру на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ в реакції окиснення CO. Затруєння діоксидом сульфуру каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$ здійснювали протягом 1, 2 та 7 годин, після чого зразки тестували в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря (рис. 3.20, табл. 3.13).

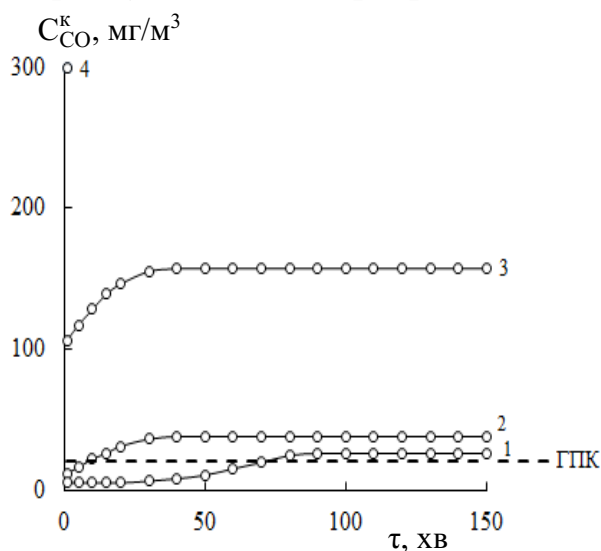


Рис. 3.20. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні монооксиду карбону у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$, який попередньо поглинув діоксид сульфуру: $Q_{SO_2} \cdot 10^4$, моль: 1 – 0; 2 – 1,3; 3 – 2,7; 4 – 6,6
 $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/Г

Таблиця 3.13

Вплив попередньо поглиненого SO_2 на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Phl-1$

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/Г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Тривалість затруєння каталізатора, год	$Q_{експ}$		C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %
	мг SO_2	$\cdot 10^4$, моль SO_2		
Контрольний зразок	0	0	26	91
1	8,1	1,3	38	87
2	17,1	2,7	157	48
7	42,3	6,6	300	0

Видно, що зі збільшенням кількості діоксиду сульфуру (Q_{SO_2}), поглиненого каталізатором, ступінь очистки повітря від СО знижується з 91 до 0 % (табл. 3.13).

Отже, при використанні такого каталізатора в ЗІЗОД від монооксиду карбону слід передбачати попередню очистку повітря від пари води та SO_2 .

3.4. Фізико-хімічні характеристики зразків флогопіту, модифікованих нітратною кислотою при $t = 20^\circ C$

3.4.1. Фазовий склад

За методиками (табл. 2.1) були отримані зразки серії 8Н-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) за умови $20^\circ C$. Дифрактограми зразків природного та кислотномодифікованого флогопіту (рис. 3.21 *a-d*) свідчать про наявність кристалічних фаз. Протяжне гало в області 2θ від 13 до 25° вказує на наявність аморфної фази. Ідентифікацію фазового складу флогопітового концентрату здійснювали за методом Рітвельда з використанням PDF бази даних. Ідентифікацію фаз підтверджено також зіставленням отриманих результатів із чисельними даними для флогопіту [20, 32, 33, 38], діопсиду [18], тремоліту [78] та клінохлору [82].

В табл. 3.14 узагальнені результати аналізу дифрактограм зразків природного флогопітового концентрату (П-Phl) та модифікованих 8 М нітратною кислотою за умови $20^\circ C$ в продовж 1, 24, 48 і 72 годин.

В природному флогопітовому концентраті вміст флогопіту найбільший (41,2 мас. %), вміст інших фаз, які брали до уваги, складав (мас. %): діопсид (21,2), тремоліт (13,6), клінохлор (11,2). Вміст деяких інших домішкових фаз був менше 5 мас. %. Із збільшенням тривалості обробки флогопітового концентрату нітратною кислотою співвідношення фаз змінюється (рис.3.22).

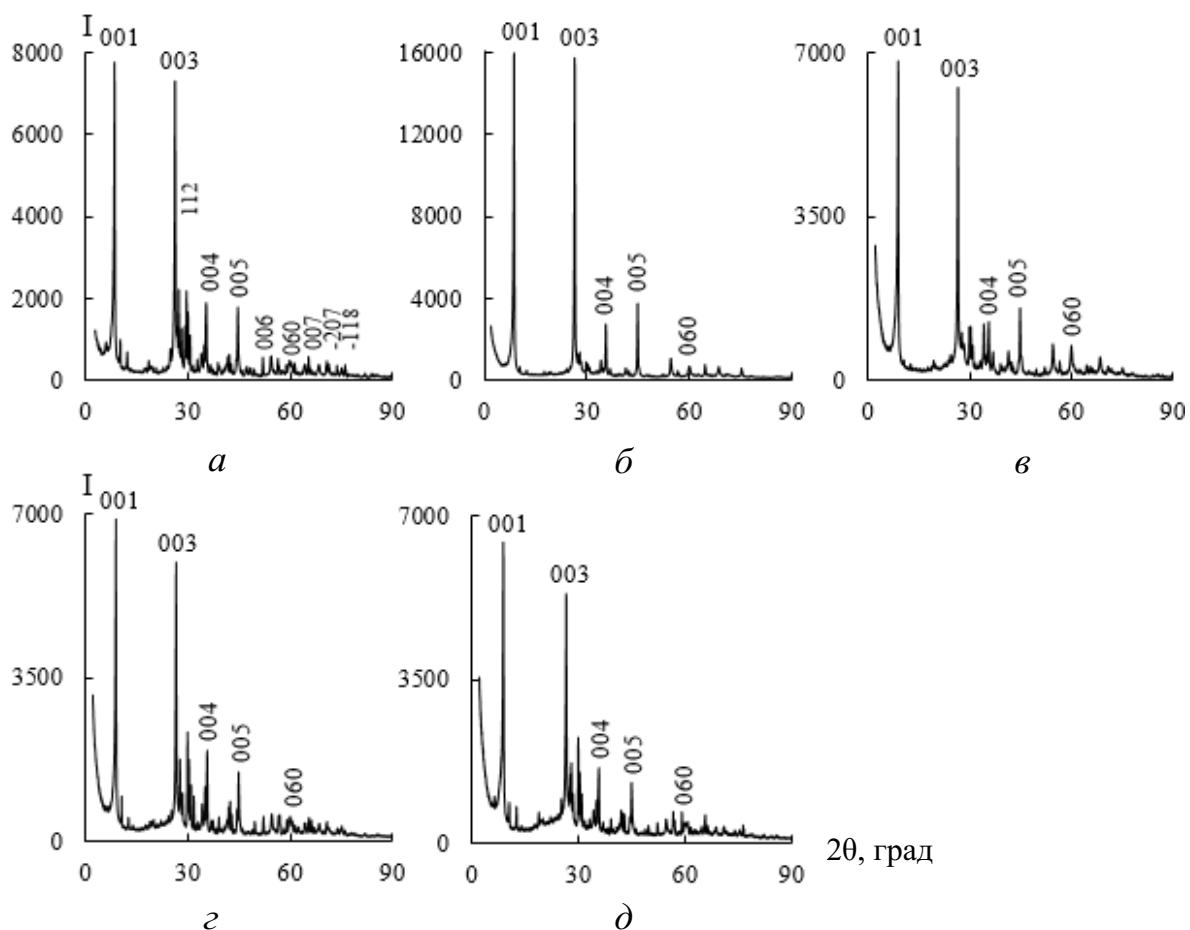


Рис. 3.21. Дифрактограми зразків природного (а) та кислотномодифікованого флогопіту: 8Н-Phl-1(б); 8Н-Phl-24(в); 8Н-Phl-48(г); 8Н-Phl-72(д)

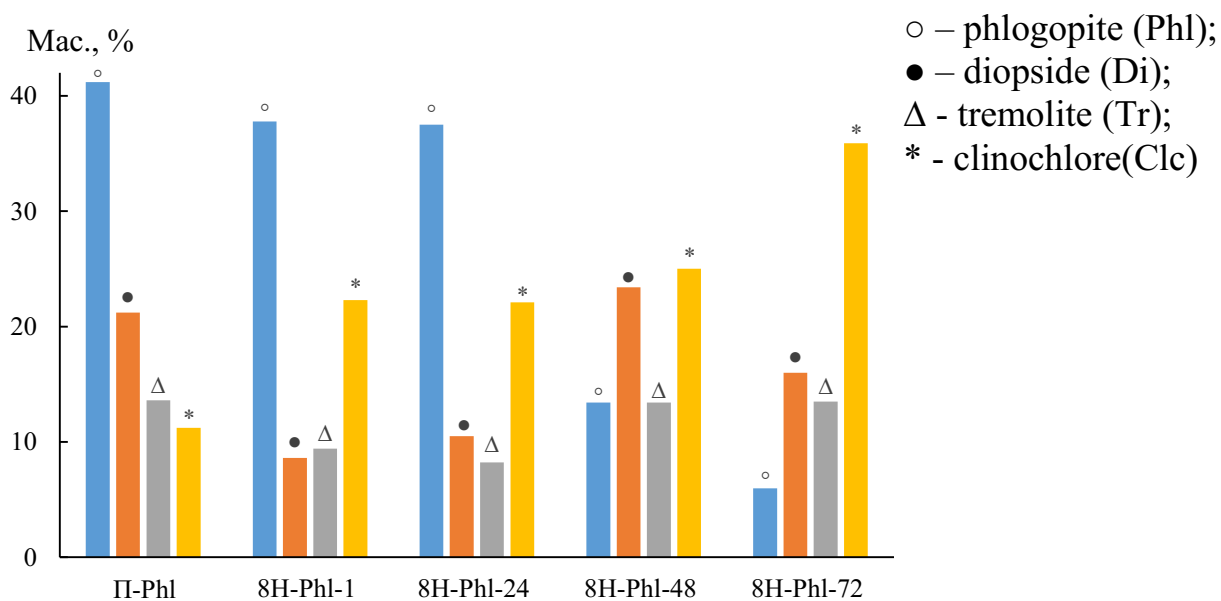


Рис. 3.22. Вплив кислотного модифікування на вміст фаз у флогопітовому концентраті. Позначення: ○ – Phl; ● – Di; Δ - Tr; * - Clc

Таблиця 3.14

Фазовий склад зразків П-Phl та 8H-Phl-τ (τ = 1, 24, 48 і 72 години)

Позначення зразка	Фаза	Вміст мас, %	Параметри комірки, (Å, °)	Ср. розмір кристалітів, (нм) / V_{cell} (Å ³)
П-Phl	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	41,2(7)	a=5,3332(11); b=9,2188(15); c=10,2651(6); β=100,309(11)	28/496,55(13)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	21,2(6)	a=9,7568(6); b=8,9197(5); c=5,2596(3); β=105,917(5)	78/440,18(5)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	13,6(8)	a=9,905(3); b=18,224(6); c=5,227(2); β=105,21(3)	47/910,5(6)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	11,2(9)	a=5,293(4); b=9,291(8); c=14,131(15); α=87,25(10); β=92,50(9); γ=93,38(7)	23/692,3(11)
8H-Phl-1	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	37,8(9)	a=5,3376(8); b=9,2146(13); c=10,2608(5); β=100,286(11)	32/496,56(11)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	8,6(6)	a=9,7627(16); b=8,9218(14); c=5,2520(10); β=105,956(13)	81/439,83(13)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	9,4(7)	a=9,847(4); b=18,264(9); c=5,231(3); β=105,25(5)	47/907,7(8)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	22,3(10)	a=5,3089(16); b=9,325(3); c=14,171(4); α=87,21(4); β=92,74(4); γ=93,87(3)	28/698,4(4)
8H-Phl-24	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	37,5(5)	a=5,3352(3); b=9,1926(11); c=10,2600(4); β=100,170(8)	29/495,29(7)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	10,5(3)	a=9,7480(6); b=8,9206(5); c=5,2604(3); β=105,872(5)	116/439,99(5)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	8,2(4)	a=9,825(3); b=18,202(6); c=5,2327(20); β=105,25(3)	47/902,9(5)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	22,1(6)	a=5,3067(10); b=9,310(2); c=14,168(2); α=87,07(3); β=92,74(3); γ=93,743(17)	28/696,9(2)

Продовження табл. 3.14

8H-Ph1-48	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	13,3(4)	a=5,3338(7); b=9,218(3); c=10,2634(7); β =100,267(17)	37/496,54(16)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	23,4(5)	a=9,7554(4); b=8,9154(3) c=5,26275(18); β =105,880(3)	115/440,25(3)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	13,4(6)	a=9,909(2); b=18,241(5); c=5,2161(15); β =105,29(3)	41/909,4(4)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	25,0(7)	a=5,3054(9); b=9,3202(17); c=14,129(2); α =87,29(2); β =92,59(2); γ =93,785(15)	32/695,7(2)
8H-Ph1-72	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	5,95(8)	a=5,3312(12); b=9,215(7); c=10,2615(14); β =100,18(4)	31/496,2(4)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	16,0(4)	a=9,7535(5); b=8,9178(4); c=5,2626(2); β =105,903(3)	91/440,22(3)
	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ F ₂ _Tremolite_C2/m	13,3(5)	a=9,913(2); b=18,198(4); c=5,2157(12); β =105,25(3)	41/907,7(3)
	Mg ₃ (Mg ₂ Al)((Si ₃ Al)O ₁₀)(OH) ₂ O ₃ _Clinochlore-IIb-4_C-1	35,9(9)	a=5,3039(13); b=9,291(2); c=14,187(3); α =87,37(3); β =92,77(3); γ =93,67(2)	14/696,2(3)

Із збільшенням тривалості контакту зразка з нітратною кислотою вміст фази флогопіту зменшується, а вміст фази клінохлору навпаки зростає. Найбільші зміни спостерігаються для зразків 8Н-Phl-48 та 8Н-Phl-72. Так, в останньому зразку вміст флогопіту складає 6 мас. %, а вміст клінохлору – 35,9 мас. %. Вміст фази тремоліту та діопсиду змінюється нерегулярно.

3.4.2. Морфологія

На рис. 3.23 *а-ж* представлені СЕМ-зображення зразків природного флогопіту (П-Phl) і модифікованих 8 М HNO_3 протягом 1, 24, 48 і 72 годин при кімнатній температурі. Природний флогопіт (рис. 3.23 *а*) демонструє типову пластинчасту морфологію. Окремі ламелі мають гладку поверхню без очевидних пір. Зазначається наявність домішкових фаз у вигляді агломератів різної форми та розмірів.

При дії 8 М HNO_3 навіть протягом однієї години (зразок 8Н-Phl-1) початкова гладка поверхня ламелі розпушується (рис. 3.23 *б, в*). Зі збільшенням тривалості контакту зразків із кислотою розшарування флогопіту посилюється (рис. 3.23 *г*), проте основні зміни відбуваються на торцевій грані (рис. 3.23 *г*).

Для зразка 8Н-Phl-48 характерним є поділ окремих смуг (ламелей) (рис. 3.23 *д*) і часткове руйнування (рис. 3.23 *е*). Структура поверхні зразка 8Н-Phl-72 суттєво змінюється: руйнування ламелей призводить до утворення нерегулярних порожнин (щілини, дірки) (рис. 3.23 *е*), а також до формування агломератів, подібних до глобул (рис. 3.23 *ж*).

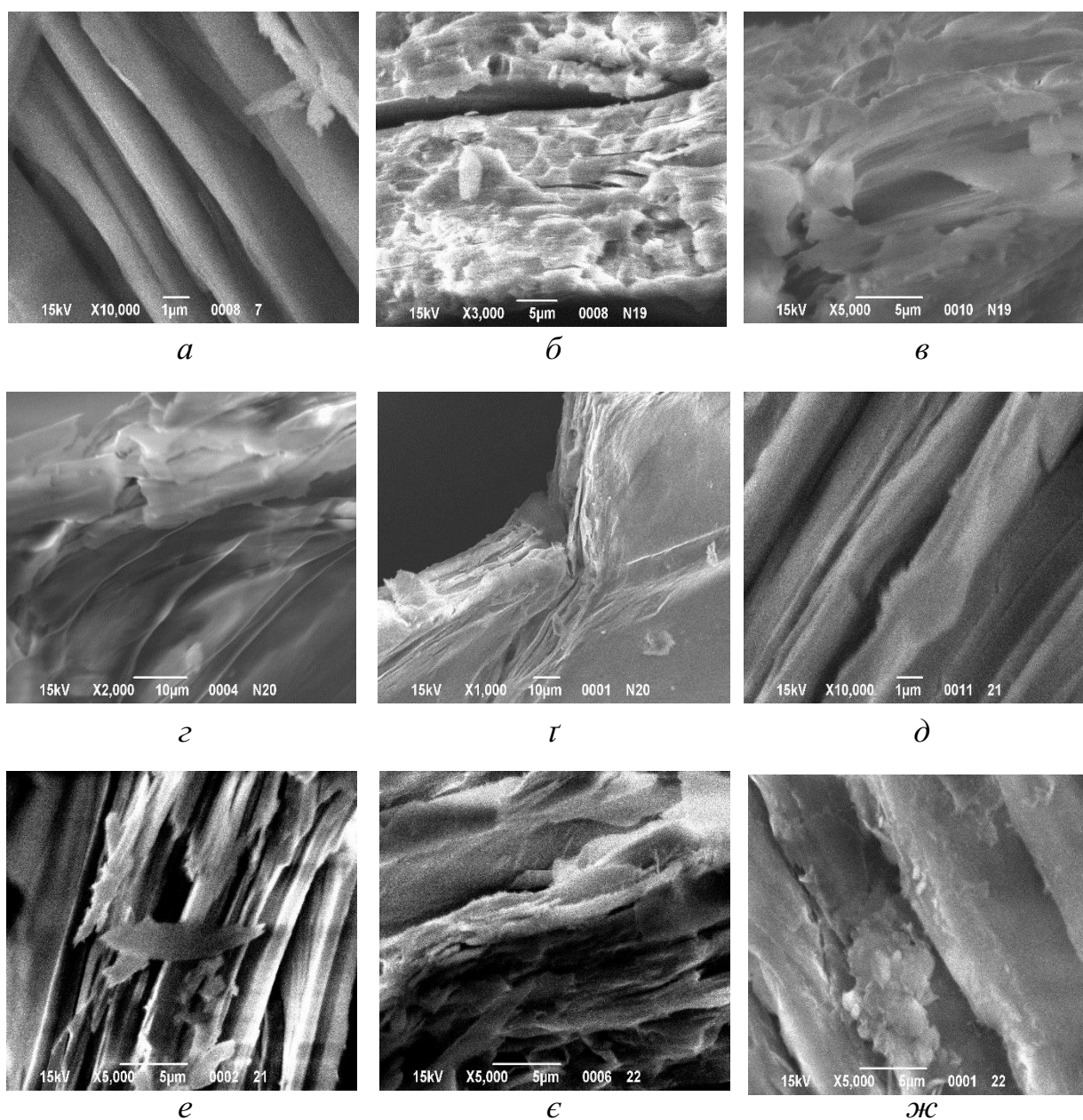


Рис. 3.23. СЕМ-зображення зразків природного (*a*) та кислотно-модифікованого флогопіту: 8Н-Phl-1(*б, в*); 8Н-Phl-24(*г, д*); 8Н-Phl-48(*д, е*); 8Н-Phl-72(*е, ж*).

3.4.3. Хімічний склад

У табл. 3.15 узагальнено дані про хімічний склад зразків природного та кислотно-модифікованого флогопітового концентрату. Проби відбирали на бічній поверхні по вертикалі (*A*) та на горизонтальній поверхні (*B*) зразків.

Таблиця 3.15

Хімічний склад зразків природного та кислотного-модифікованого флогопітового концентрату за умови $t = 20^{\circ}\text{C}$ та різної тривалості контакту зразків з нітратною кислотою

Зразок	Локалізація аналізу	Вміст, мас. %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
П-Phl	В	44,15	13,94	16,46	14,11	2,36	5,27	1,30
П-Phl	А	45,00	14,20	15,30	14,62	2,70	5,60	1,25
8Н-Phl-1	В	47,63	13,81	14,21	13,12	-	7,69	0,35
8Н-Phl-24	В	60,54	11,20	12,06	9,50	-	4,33	0,04
8Н-Phl-24	А	74,29	5,94	6,21	7,55	-	3,43	-
8Н-Phl-48	А	86,48	2,88	1,96	4,84	-	0,94	-
8Н-Phl-72	А	92,15	1,81	0,66	2,38	-	-	-

За результатами можна зробити наступні висновки: зі збільшенням тривалості обробки зразка зменшується вміст алюмінію, магнію й феруму та зростає вміст силіцію; найвища ступінь видалення алюмінію, магнію та феруму спотерігається за умови обробки зразка впродовж 72 годин; порівняння складу зразків на горизонтальній та бічній поверхнях показало, що втрата алюмінію, магнію та феруму відбувається за механізмом «краєвої атаки».

3.4.4. ІЧ-спектри

На рис. 3.24 представлені ІЧ-спектри зразків флогопітового концентрату 8Н-Phl- τ ($\tau = 1, 24, 48, 72$ години) та Pd(II)–Cu(II) каталізаторів, закріплених на кислотного-модифікованих формах.

Ідентифікацію спектрів зразків здійснювали з урахуванням їх фазового складу та літературних даних щодо ІЧ-спектрів окремих фаз, а саме флогопіту [39, 53, 55], діопсиду [159], тремоліту [160] та клінохлору [161, 162]. Результати ідентифікації узагальнені в табл. 3.16. Треба зазначити, що найбільш інтенсивною для усіх зразків є характеристична смуга поглинання

Si-O, яка знаходиться для усіх фаз в області 970-1000 cm^{-1} . Вона не змінює своє положення зі збільшенням часу контакту 8M HNO_3 зі зразком флогопітового концентрату. Форма характеристичної смуги змінюється залежно від тривалості обробки флогопіту. Так у спектрах зразків 8H-Phl-1 і 8H-Phl-24 на характеристичній смугі з'являються плечі при 1072 і 1076 cm^{-1} , відповідно. В спектрах зразків 8H-Phl-48 і 8H-Phl-72 спостерігаються чіткі окремі максимуми при 1075 і 1083 cm^{-1} , які належать коливанням Si-O в аморфному SiO_2 . На формування аморфної силіки вказує також поява в спектрі смуги при 806-791 cm^{-1} .

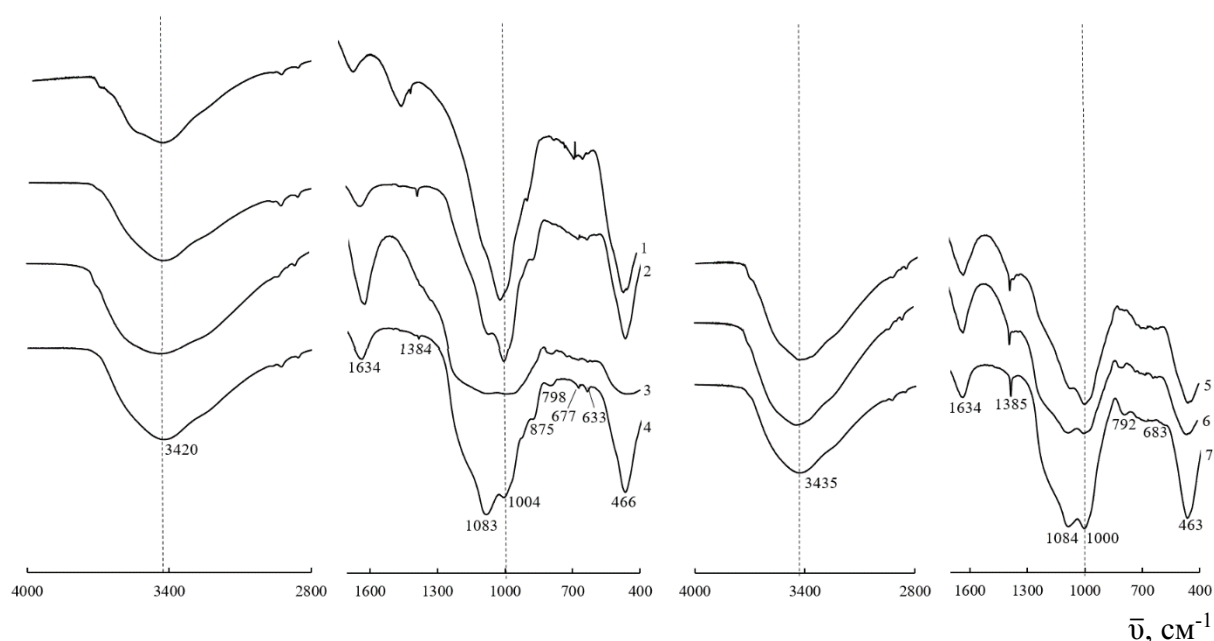


Рис. 3.24. ІЧ-спектри природного зразка флогопіту (1), кислотномодифікованих форм 8H-Phl- τ (2-4) і каталізаторів Pd(II)-Cu(II) на їх основі (5-7) τ , год: 2 – 1; 5 – 24; 3, 6 – 48; 4, 7 – 72.

В області валентних коливань гідроксильних груп, які координовані з міжшаровими катіонами, поява смуг поглинання при 3428, 3429, 3420 cm^{-1} може свідчити про збільшення вмісту фази клінохлору, для якої ця смуга на відміну від флогопіту та тремоліту, є визначальною [159, 161, 162]. Спектри зразків каталізатора практично ідентичні спектрам носіїв, крім того, що з'являється гостра смуга поглинання при 1384 cm^{-1} , яка відповідає коливанням NO_3^- групи у складі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Таблиця 3.16

Хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах

Зразок	Структурні групи								
	$\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$ аморф. SiO_2	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-OH}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O-Si}}$ аморф. SiO_2	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\bar{\nu}_{\text{M-O-Si}}$ M=Al, Mg, Fe	Інші смуги
П-Phl	3435	1634	-	994	962 пл.	-	457; 440 пл.	876 пл. 700; 672; 634	
8H-Phl-1	3428	1635	1072 пл.	998	-	-	464	673; 634; 874	
Pd(II)-Cu(II)/ 8H-Phl-24	3436	1626	1076	995	-	806	458	702; 675; 671	1384
8H-Phl-48	3429	1626	1075	994	994	791	459	723; 698; 674; 631; 611	
Pd(II)-Cu(II)/ 8H-Phl-48	3436	1627	1075	994	-	795	459	727; 673; 631	1384
8H-Phl-72	3420	1638	1083	1004	992	797	466	922; 874 пл; 797; 677; 633	337; 293
Pd(II)-Cu(II)/ 8H-Phl-72	3435	1634	1084	1000	-	792	463	682	1384

3.4.5. Протолітичні властивості

У табл. 3.17 узагальнені результати вимірювання рН суспензій зразків природного та кислотного-модифікованого при кімнатній температурі флогопітового концентрату. Знак суспензійного ефекту $\Delta\text{pH}_c = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0$ вказує на механізм протолізу молекул води на кислотно-основних центрах поверхні. Виходячи з того, що для зразка П-Phl $\Delta\text{pH}_c < 0$, можна зробити висновок, що в протолізі молекули води задіяний кислотний центр Льюїса: $\text{T}^+ + \text{HON} \leftrightarrow \text{T} - \text{OH} + \text{H}^+$.

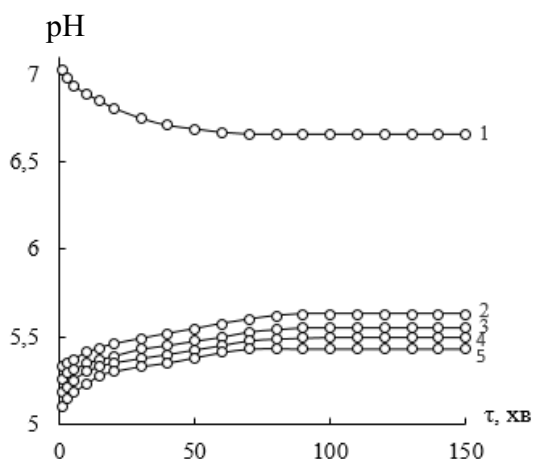


Рис. 3.25. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу τ :
1 – П-Phl; 2 – 8Н-Phl-1; 3 – 8Н-Phl-24;
4 – 8Н-Phl-48; 5 – 8Н-Phl-72.

Таблиця 3.17

Характеристики кислотності поверхні зразків природного та модифікованого при 20°C флогопіту

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Phl	7,03	6,66	-0,37
8Н-Phl-1	5,33	5,63	0,30
8Н-Phl-24	5,26	5,55	0,29
8Н-Phl-48	5,18	5,50	0,32
8Н-Phl-72	5,10	5,43	0,33

Для кислотно-модифікованого зразка 8Н-Phl-1 рівноважне значення $pH_{ст}$ знижується по відношенню до природного зразка майже на одну одиницю. Подальше збільшення тривалості обробки зразків до 72 годин мало впливає на значення $pH_{ст}$ величина $\Delta pH_c > 0$, що відповідає перебігу реакції $T-OH + NOH \leftrightarrow T-OH_2^+ + OH^-$. Отже, кислотне модифікування флогопітового концентрату призводить до зміни природи поверхневої функціональної групи та зниження рН суспензії до 5,43.

3.4.6. Тестування каталізатора

Зразки каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , де $\bar{S} = 8Н-Phl-\tau$ ($\tau = 1, 24, 48, 72$ години) тестували в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря за умови $C_{CO}^n = 300$ мг/м³, $t = 20^\circ C$, $\varphi_{ГПС} = 65\%$ та $U = 4,2$ см/с. На рис. 3.26 представлені профілі кінетичних кривих, які відображають зміну C_{CO}^k у часі.

У табл. 3.18 узагальнені результати, що характеризують активність зразків каталізатора залежно від тривалості обробки флогопітового концентрату нітратною кислотою при кімнатній температурі [163-166].

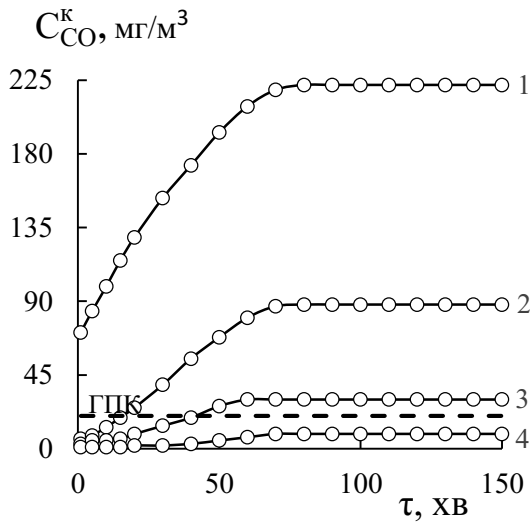


Рис. 3.26. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$:
 \bar{S} : 1 – 8Н-Phl-1; 2 – 8Н-Phl-24;
 3 – 8Н-Phl-48; 4 – 8Н-Phl-72
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³

Таблиця 3.18

Вплив тривалості обробки носія при температурі 20°C на активність каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-Phl-\tau$ в реакції окиснення CO киснем

$$C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}$$

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

Зразок	h, см	$\tau_{эф}$, с	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %
			W_{II}	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
8Н-Phl-1	3,3	0,79	13,74	4,68	71	222	26
8Н-Phl-24	3,3	0,79	17,64	12,72	6	88	71
8Н-Phl-48	3,3	0,79	17,82	16,20	3	30	90
8Н-Phl-72	4,0	0,95	17,94	17,46	1	9	97

Кінетичні криві 1-4 є подібними та характерними для такого типу каталізаторів. На початку реакції концентрація CO на виході з реактора (C_{CO}^k) наростає, а потім досягає сталого значення, тобто встановлюється стаціонарний режим. Вплив кислотного модифікування на кінетику реакції виявляється в тому, що різко зменшується значення C_{CO}^k , яке виміряне через

1 хв проходження ГПС через шар каталізатора, та у зниженні C_{CO}^k у стаціонарному режимі.

У разі каталізатора на основі носія 8Н-Phl-72 у стаціонарному режимі $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (20 мг/м³). Цей каталізатор забезпечує найбільшу ступінь конверсії монооксиду карбону, а саме 97% (табл. 3.18), що може бути пов'язано не тільки із зміною структурних, фізико-хімічних властивостей носія, але й зі збільшенням ефективного часу контакту каталізатора з ГПС до 0,95 с (табл. 3.18). Збільшення τ_{ef} обумовлено розшаруванням флогопіту під дією кислоти, в результаті чого товщина шару каталізатора зростає до 4 см.

Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl-72 був тестований за умови різного ефективного часу контакту ГПС з каталізатором (рис. 3.27, табл. 3.19). Величину τ_{ef} варіювали від 0,19 до 0,95 с за рахунок зміни маси каталізатора (товщини шару, h) за умови сталої лінійної швидкості ГПС, 4,2 см/с. З отриманих даних видно, що висока активність каталізатора спостерігається за умови $\tau_{ef} \geq 0,55$ с. В стаціонарному режимі ступінь конверсії CO складає 92-97%, а $C_{CO}^k \leq ГПК_{CO}$.

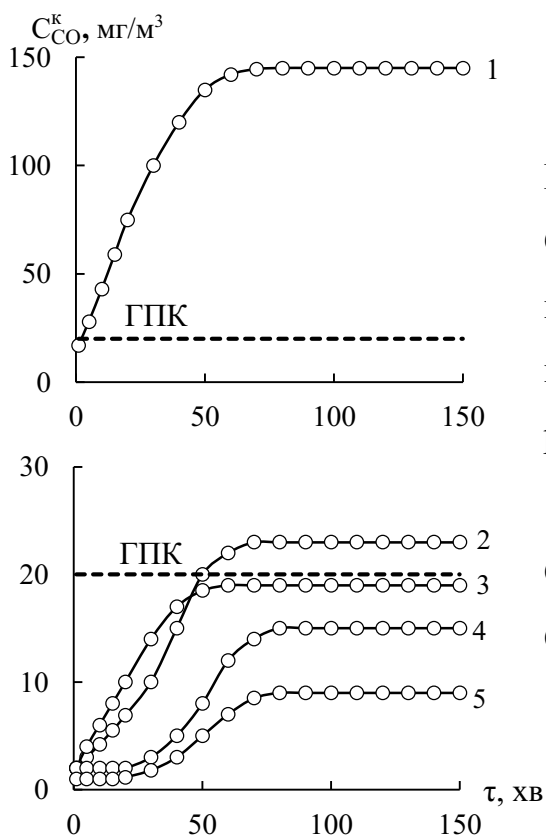


Рис. 3.27. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl-72 за умови різного ефективного часу контакту, τ_{ef} , с:

1 – 0,19; 2 – 0,55; 3 – 0,64; 4 – 0,76; 5 – 0,95

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

$C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^II = 300$ мг/м³

Таблиця 3.19

Вплив ефективного часу контакту ($\tau_{\text{еф}}$) на активність ($\eta_{\text{ст}}$) каталізатора**Pd(II)-Cu(II)/8H-PhI-72**

$$C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}$$

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

Зразок	Маса, г	h, см	$\tau_{\text{еф}},$ с	$W \cdot 10^9,$ моль/(г·с)		$C_{\text{CO}}^{\text{к}}, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}},$ %
				$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
8H-PhI-72	2,5	0,8	0,19	67,92	37,20	17	145	52
	5,0	2,3	0,55	35,76	33,24	2	23	92
	6,0	2,7	0,64	29,80	28,10	2	19	94
	7,5	3,2	0,76	23,84	22,80	2	15	95
	10,0	4,0	0,95	17,94	17,46	1	9	97

Отримані дані свідчать про те, що внаслідок тривалої дії нітратної кислоти на концентрат флогопіту відбулися суттєві зміни фазового складу: вміст флогопіту знизився до 6 мас. %, а вміст клінохлору збільшився до 35,9 мас. %. Оскільки флогопіт і клінохлор мають шарувату структуру типу 2:1, то така зміна носія каталізатора Pd(II)-Cu(II), на нашу думку, не може істотно вплинути на його активність у реакції окиснення монооксиду карбону. ІЧ-спектральні (рис. 3.24, табл. 3.16), морфологічні (рис. 3.23) дослідження та хімічний склад (табл. 3.15) природних та кислотно-модифікованих зразків флогопітового концентрату чітко свідчать про утворення аморфного кремнезему глобулярної структури. Активні центри каталізатора Pd(II)-Cu(II) на поверхні кремнезему, на відміну від інших фаз, легкодоступні для молекул монооксиду карбону та кисню, що обмежує внутрішньодифузійне гальмування та сприяє зростанню каталітичної активності.

Висновки до розділу 3

Вперше системно досліджено фазовий та хімічний склад, морфологія та структура, протолітичні властивості природного флогопіту (постачальник «Укрвермікуліт»), його кислотно-модифікованих за різних умов форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

Методом РФА встановлено, що в природному матеріалі, окрім флогопіту (41,2 мас. %), визначаються фази діопсиду (21,2 мас. %), тремоліту (13,6 мас. %) та клінохлору (11,2 мас. %), кристаліти яких є нанорозмірними. Вміст домішкових фаз (вермікуліт, мерліноїт, альбіт) складає менше 5 мас. % і їх не брали до уваги в подальшому аналізі результатів.

Кислотне модифікування П-Phl здійснювали рефлакс-методом за умови варіювання концентрації нітратної кислоти при сталому часі контакту – $\bar{X}H-Phl-1$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$ моль/л) та за умови варіювання часу контакту 8 М HNO₃ зі зразками флогопіту – 8H-Phl- τ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ години).

За умови низькотемпературного (20°C) довготривалого модифікування отримано зразки 8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години).

Співвідношення фаз у флогопітовому концентраті залежить від способу кислотного модифікування. У разі високотемпературного (рефлакс-метод) кислотного модифікування П-Phl в зразках 0,5H-Phl-1, 1H-Phl-1, 3H-Phl-1 вміст флогопіту збільшується до 70 мас. %, потім декілька знижується в межах близьких до вихідного зразка. Вміст фази діопсиду залишається майже сталим. Змінюється співвідношення фаз тремоліту та клінохлору. У разі низькотемпературної (20°C) довготривалої дії нітратної кислоти фазовий склад зразків 8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) змінюється наступним чином: вміст фази флогопіту убуває з 41,2 до 5,95 мас. %, а вміст фази клінохлору збільшується з 11,2 до 35,9 мас. %. Вміст фаз діопсиду та тремоліту змінюється нерегулярно.

Методом СЕМ доведено, що у флогопіті під дією кислоти відбувається відокремлення (розшарування) ламелей, яке супроводжується збільшенням об'єму зразка.

За результатами хімічного аналізу доведено, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти та тривалості обробки зразків суттєво убуває вміст алюмінію, магнію, феруму та підвищується вміст силіцію. Вилуговування Al, Mg, Fe відбувається за механізмом «краєвої» атаки.

Встановлено, що під дією нітратної кислоти в результаті руйнування алюмосилікатного каркаса формується наносиліка, яка ідентифікується в ІЧ-спектрах з появою окремої смуги поглинання в області 1075-1083 cm^{-1} .

Методом вимірювання рН водних суспензій зразків природного та кислотного-модифікованого флогопіту встановлено зміну знака суспензійного ефекту (ΔpH_c): для П-PhI $\Delta\text{pH}_c < 0$, що вказує на наявність кислотних центрів Льюїса (T^+); для кислотного-модифікованих форм флогопіту $\Delta\text{pH}_c > 0$, що вказує на наявність кислотних центрів Бренстеда (T-OH).

На основі П-PhI та кислотного-модифікованих зразків $\bar{\text{X}}\text{H-PhI-1}$, 8H-PhI- τ ($\tau = 0,5; 1; 3; 4$ години), 8H-PhI- τ ($t = 20^\circ\text{C}$; $\tau = 1; 24; 48; 72$ години) методом просочування в одну стадію по вологостійкості отримано каталізатори, базовими компонентами яких є K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KBr і носій ($\bar{\text{S}}$) – $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$.

Доведено, що у складі каталізаторів не виявляються додаткові фази, а саме солі паладію(II), купруму(II), оксидні форми (PdO , CuO , Cu_2O) та відновлені метали (Pd^0 , Cu^0). Каталітичні компоненти добре гомогенізовані.

Методом десорбції Pd(II) та Cu(II) із модельних зразків каталізаторів доведено, що на кислотного-модифікованих носіях 70% паладію(II) і 50% купруму(II) утворюють з поверхнею носія слабкі зв'язки.

При тестуванні зразків $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення CO киснем отримано наступні результати. Сполуки Pd(II) і Cu(II), закріплені на зразках П-PhI, не виявляють каталітичні властивості. Для серії $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{X}}\text{H-PhI-1}$ стаціонарне окиснення CO спостерігається тільки за умови $\bar{\text{X}} \geq 3$ моль/л.

Каталітична активність ($\eta_{\text{ст}}$, %) зростає у ряді носіїв: 3Н-Phl-1 (53) < 4Н-Phl-1 (80) < 6Н-Phl-1 (91) < 8Н-Phl-1 (95) (I).

Для серії Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl- τ (носії отримані рефлакс-методом) каталітична активність змінюється у ряді: 8Н-Phl-0,5 (92) < 8Н-Phl-1 (95) < 8Н-Phl-3 (99) = 8Н-Phl-4 (99) (II).

Для серії Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ годин; $t = 20^\circ\text{C}$) каталітична активність змінюється у ряді: 8Н-Phl-1 (26) < 8Н-Phl-24 (71) < 8Н-Phl-48 (90) < 8Н-Phl-72 (97).

Каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , активність яких лежить в межах 91-99%, забезпечують очистку повітря нижче ГПК_{CO} ($C_{\text{CO}}^{\text{к}} < 20$ мг/м³) та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Вперше встановлено, що за умови спільної присутності сполуки Pd(II) і Cu(II), закріплені на кислотно-модифікованих формах флогопіту, виявляють позитивний синергетичний ефект в реакції окиснення монооксиду карбону; максимальне значення константи синергізму (K_s) досягається за умови $C_{\text{Cu(II)}}/C_{\text{Pd(II)}} = 2$.

РОЗДІЛ 4
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТЕРМІЧНО ТА ХІМІЧНО СПУЧЕНОГО
ФЛОГОПІТУ, ЙОГО КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ ТА
КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}

4.1. Термічно-спучений флогопіт

4.1.1. Фазовий склад

Дифрактограми природного термічно-спученого флогопіту (рис. 4.1а) (ТС-Phl), кислотного-модифікованого термічно-спученого флогопіту (6Н-ТС-Phl-1) (рис. 4.1б) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1 (рис. 4.1в) свідчать про суттєві зміни стану мінералу під дією високої температури та нітратної кислоти.

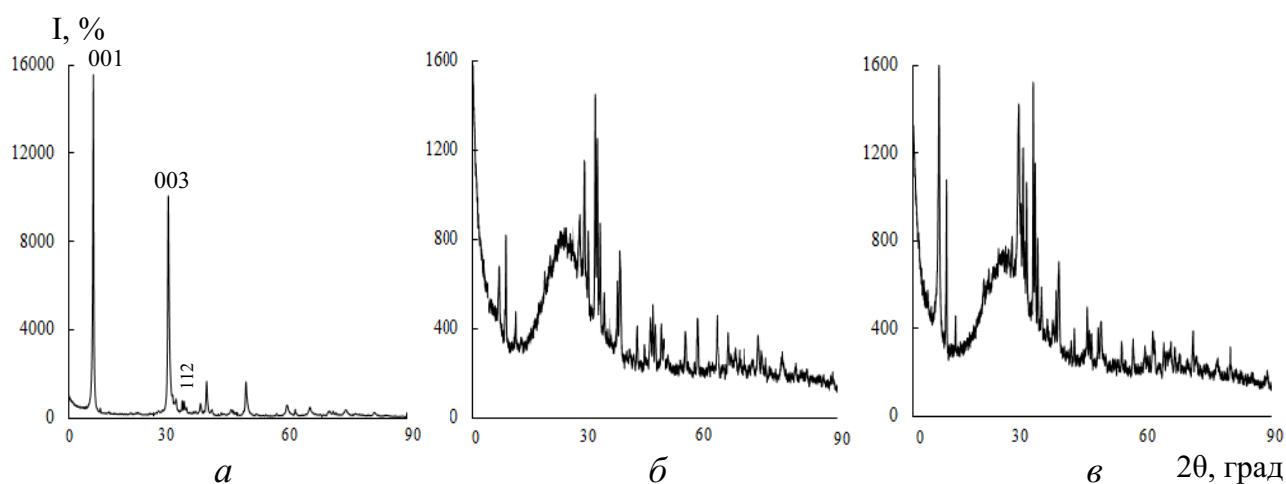


Рис. 4.1. Дифрактограми зразків термічно-спученого природного флогопіту ТС-Phl (а), кислотного-модифікованого 6Н-ТС-Phl-1 (б) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1 (в)

Кислотного-модифікований флогопіт та каталізатор, як видно з наведених дифрактограм, є сильно аморфізовані. В аморфній речовині присутні кристалічні фази флогопіту, діопсиду, паргаситу, анортиту та клінохлору (табл. 4.1), розмір кристалітів яких знаходиться в межах 44-96 нм (табл. 4.2).

Таблиця 4.1

Рентгеноспектральні характеристики фаз природного термічно-спученого флогопіту (ТС-Phl) та його модифікованих форм

Зразок	2 θ град (d,Å)
Флогопіт (ТС-Phl)	<u>8,783(10,0596)</u> ; <u>26,561(3,3532)</u> ; <u>28,279(3,1533)</u> ; <u>33,956(2,6379)</u> ; <u>35,672(2,5149)</u> ; <u>45,023(2,0119)</u> .
	Кордієрит і діопсид – відбиття присутні, але дуже низької інтенсивності.
6Н-ТС-Phl-1	Діопсид (Di) – ланцюжкова структура <u>27,582(3,2314)</u> ; <u>29,845(2,9913)</u> ; <u>30,263(2,9509)</u> ; <u>30,861(2,8951)</u> ; <u>34,965(2,5641)</u> ; <u>35,446(2,5304)</u> ; <u>35,644(2,5168)</u> ; <u>39,073(2,3035)</u> ; <u>40,634(2,2185)</u> ; <u>41,902(2,1543)</u> ; <u>42,355(2,1323)</u> ; <u>42,868(2,1079)</u> ; <u>44,372(2,0399)</u> ; <u>49,611(1,8361)</u> ; <u>52,171(1,7518)</u> ; <u>56,537(1,6265)</u> ; <u>61,564(1,5052)</u> ; <u>65,555(1,4229)</u> ; <u>67,216(1,3917)</u> ; <u>70,700(1,3314)</u> .
	Паргасит (Prg) – стрічкова структура <u>10,457(8,4527)</u> ; <u>17,249(5,1369)</u> ; <u>19,689(4,5053)</u> ; <u>21,003(4,2264)</u> ; <u>22,807(3,8959)</u> ; <u>26,291(3,3871)</u> ; <u>28,388(3,1414)</u> ; <u>31,732(2,8176)</u> ; <u>33,061(2,7073)</u> ; <u>38,283(2,3492)</u> ; <u>55,550(1,6530)</u> .
	Анортит (An) 13,731(6,4440); 15,848(5,5876); 23,233(3,8254); 23,670(3,7559); 27,571(3,2326); 27,664(3,2220); 27,952(3,1894); 28,268(3,1545); 30,108(2,9657); 33,704(2,6571); 35,206(2,5471).
	Клінохлор (Clc) – 2:1 шарувата структура <u>6,243(14,1449)</u> ; <u>12,506(7,0724)</u> ; <u>18,805(4,7150)</u> ; <u>25,163(3,5362)</u> ; <u>31,601(2,8290)</u> ; <u>34,694(2,5835)</u> ; <u>35,280(2,5420)</u> ; <u>37,752(2,3810)</u> ; <u>45,274(2,0014)</u> .
Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1	Положення рефлексів фаз Phl, Di, Prg, An і Clc практично не змінюються відносно до носія. Але фаза діопсиду домінує у двох зразках.

В табл 4.3 узагальнені результати аналізу дифрактограм природного термічно-спученого флогопіту (ТС-Phl) його кислотно-модифікованої форми 6Н-ТС-Phl-1 та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1.

Таблиця 4.2

Фазовий склад зразків TC-Phl, 6H-TC-Phl-1 та Pd(II)-Cu(II)/6H-TC-Phl-1

Позначення зразка	Фаза	Вміст мас. %	Параметри комірки, (Å)	Ср. розмір кристалітів, (нм) / V_{cell} (Å ³)
TC-Phl	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite1M_C2/m	80(2)	a=5,3253(6) b=9,301(9) c=10,2139(5) β =99,973(10)	9/498,3(5)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	7,6(3)	a=9,7510(14) b=8,9162(12) c=5,2541(8) β =105,887(11)	65/439,35(11)
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ _Cordierite_P6/mcc	12,4(9)	a=10,892(8) c=8,466(8)	9/869,8(12)
6H-TC-Phl-1	Основна маса зразка – аморфна речовина, в якій присутні наступні кристалічні домішки:			
	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	15,7(7)	a=5,325(2) b=9,121(3) c=10,129(3) β =99,80(3)	43/484,8(3)
	(NaCa)(MgFe)Si ₂ O ₆ _Diopside_C2/c	46,4(7)	a=9,7536(5) b=8,9159(5) c=5,2616(3) β =105,879(3)	70/440,10(4)
	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ _Cordierite_P6/mcc	2,5(4)	a=9,690(19) c=12,54(4)	11/1020(4)
	$\text{KCa}_2(\text{Mg}_2\text{FeAl})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ _Pargasite_C2/m	17,9(6)	a=9,9161(17) b=18,021(4) c=5,3222(11) β =105,16(2)	96/918,0(3)
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ _Anorthite_P-1	11,0(5)	a=8,231(2) b=12,924(4) c=14,318(4)	44/1357,2(7)

Продовження табл. 4.2

			$\alpha=93,94(4)$ $\beta=116,69(3)$ $\gamma=89,68(3)$	
	$Mg_5Si_3Al_2O_{10}(OH)_8$ _Clinochlore-IIb2_C2/m	6,5(4)	a=5,373(2) b=9,203(3) c=14,259(4) $\beta=97,26(3)$	75/699,4(4)
Pd(II)-Cu(II)/ 6H-TC-Phl-1	Основна маса зразка – аморфна речовина, в якій присутні наступні кристалічні домішки:			
	$KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ _Phlogopite-1M_C2/m	13,4(3)	a=5,320(16) b=9,20(3) c=10,194(5) $\beta=99,92(17)$	/491(2)
	$(NaCa)(MgFe)Si_2O_6$ _Diopside_C2/c	38,3(8)	a=9,7538(6) b=8,9136(6) c=5,2607(3) $\beta=105,891(4)$	/439,90(5)
	$KCa_2(Mg_2FeAl)(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$ _Pargasite_C2/m	28,0(9)	a=9,9285(17) b=18,049(3) c=5,3422(9) $\beta=105,464(16)$	/922,7(3)
	$CaAl_2Si_2O_8$ _Anorthite_P-1	16,3(7)	a=8,222(3) b=12,972(5) c=14,301(4) $\alpha=94,41(4)$ $\beta=116,65(2)$ $\gamma=89,89(3)$	/1358,2(7)
	$Mg_5Si_3Al_2O_{10}(OH)_8$ _Clinochlore-IIb2_C2/m	4,0(5)	a=5,399(3) b=9,173(4) c=14,251(5) $\beta=96,66(5)$	/701,0(5)

Таблиця 4.3

Вміст фаз у зразках термічно-спученого флогопіту

Фаза	Вміст фази, мас. %		
	ТС-Phl	6Н-ТС-Phl-1	Pd(II)-Cu(II)/ 6Н-ТС-Phl-1
Флогопіт (Phl)	80	15,7	13,4
Кордієрит (Crd)	12,4	2,5	-
Діопсид (Di)	7,6	46,4	38,3
Паргасит (Prg)	-	17,6	28,0
Анортит (An)	-	11,0	16,3
Клінохлор Pb ₂ (Clc)	-	6,5	4,0

Діаграма (рис. 4.2) показує наочно зміну фазового складу зразків та їх вмісту. З огляду на діаграми для П-Phl (рис.3.2) та ТС-Phl (рис. 4.2) можна зробити наступні висновки: термічна обробка флогопіту приводить до зменшення кількості фаз (всього 3) та концентрування фази флогопіту до 80 мас. %. З'являється нова фаза кордієриту; вміст фази діопсиду є найменшим.

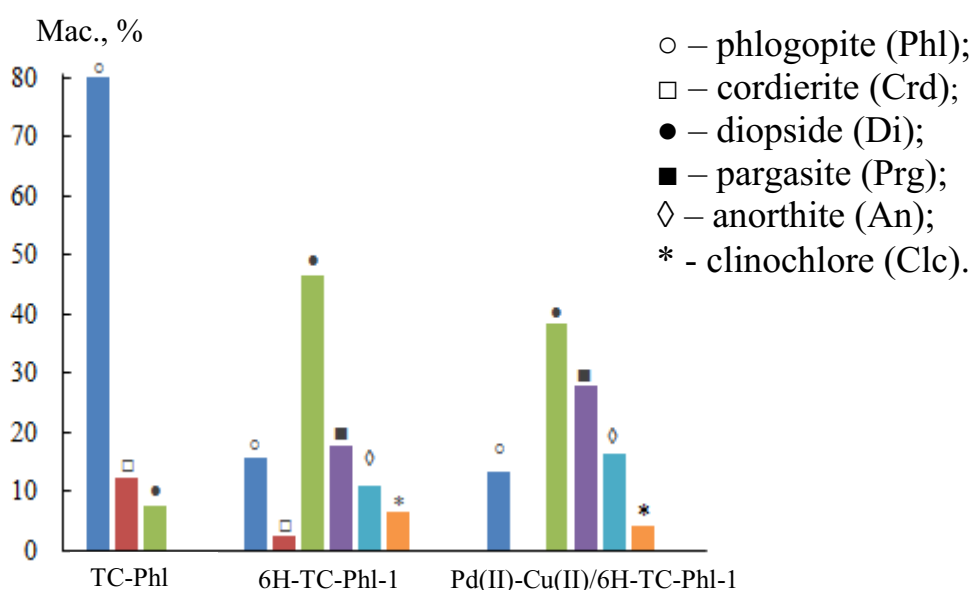


Рис. 4.2. Вплив кислотного модифікування на вміст фаз у термічно-спученому флогопітовому концентраті. Позначення: ○ – Phl; □ – Crd; ● – Di; ■ – Prg; ◇ – An; * - Clc

Після кислотної модифікації з'являються нові фази паргасит, анортит, клінохлор; вміст фази флогопіту убуває до 15,7 мас. %, а вміст фази діопсиду зростає у шість разів. У разі каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1 повністю зникає фаза кордієриту, зростає вміст фаз паргаситу й анортиту та декілька

убуває вміст діопсиду. Після термічного спучення розміри кристалітів фази флогопіту, діопсиду зменшуються, а після кислотного модифікування – збільшуються, але залишаються в межах розміру наночастинок. Для зразка каталізатора не вдалося визначити розміри кристалітів присутніх фаз (табл. 4.2).

4.1.2. Морфологія

СЕМ-зображення зразків природного (П-Phl) та термічно-спученого (ТС-Phl) флогопіту представлені відповідно на рис. 4.3 *а* і 4.3 *б,в*. Видно, що термічне спучення призведе до ушкодження окремих ламелей, хоча поверхня залишається гладкою (*б*); на деяких ділянках видно, що на поверхні ламелей та між ними присутні утворення у вигляді викривлених глобул (деформованих глобул) (*в*).

Після кислотного модифікування розшарування збільшується, відстань між ламелями не є однаковою (*г*); зображення злому кристала демонструє розшарування ламелей та шершаву поверхню (*г*); на поверхні зруйнованих ламелей та між ними видно утворення (агломерати) у вигляді пухнастих деформованих глобул (*д*). Зображення злому та поверхні зразка каталізатора (*е, є, ж*) відрізняються в деякій мірі від попередніх. Визначаються неправильної форми агломерати, які затиснуті між шарами (*е*).

При збільшенні в 10000 (*є*) та 15000 (*ж*) раз можна зробити висновок, що зразки мають неоднорідну, ерозивну поверхню (*є*); окремі частинки нещільно прилягають одна до одної та між ними щілини шириною до 0,1-0,2 мкм. В лівому полі внизу видно агломерат із пухких глобул (*ж*).

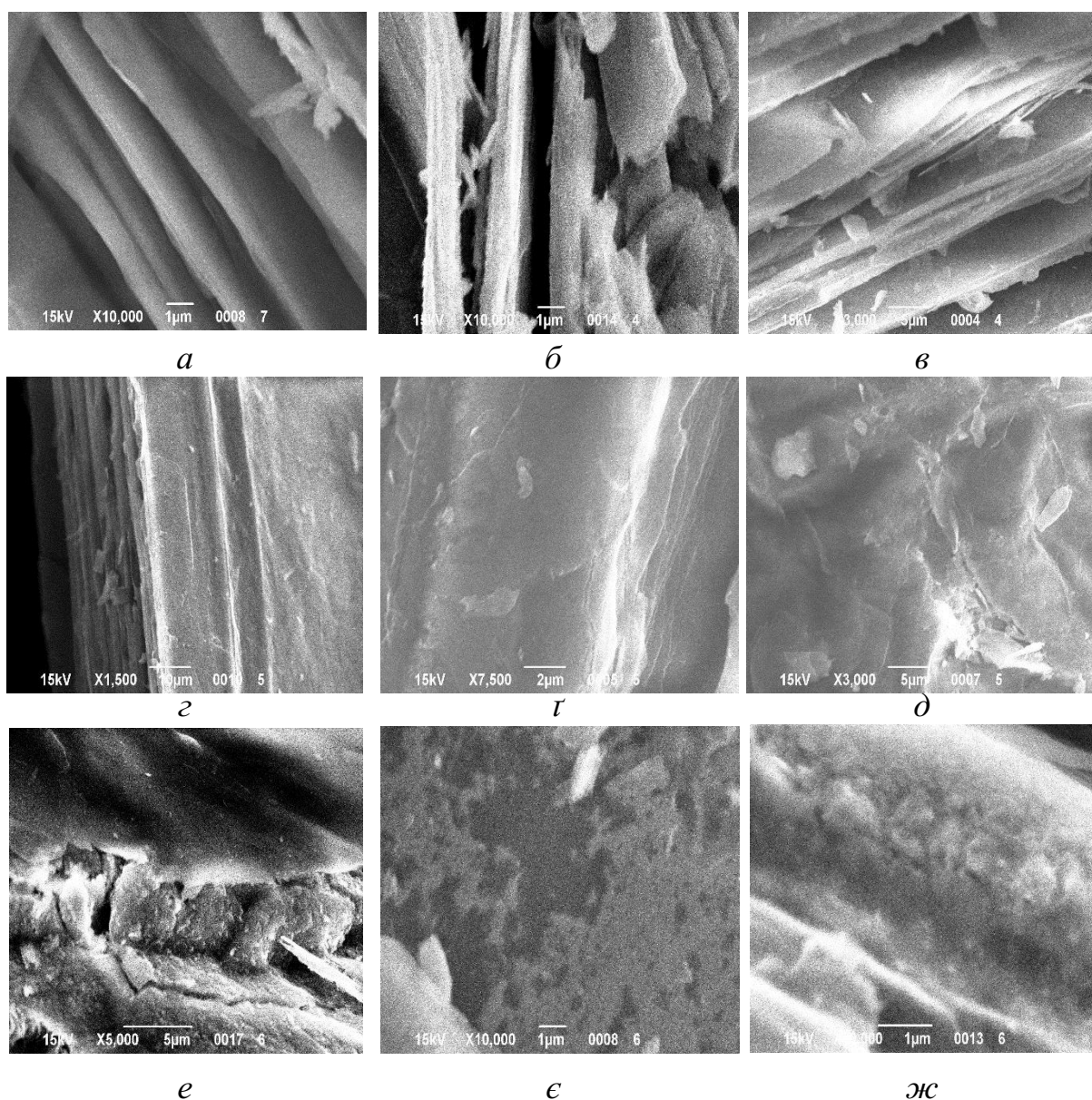


Рис. 4.3. СЕМ-зображення зразків природного (а), термічно-спученого (б, в) та кислотно-модифікованого флогопіту (з-ж)

4.1.3. Хімічний склад

В табл. 4.4 узагальнено дані про хімічний склад зразків ТС-Phl, 6Н-ТС-Phl-1 та Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1. Проби відбирали на бічній поверхні по вертикалі. За результатами можна зробити наступні висновки. По відношенню до П-Phl (табл. 3.16) декілька збільшується вміст Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , але вміст CaO суттєво убуває; декілька убуває вміст SiO_2 та Na_2O .

Таблиця 4.4

**Хімічний склад зразків природного термічно-спученого флогопіту,
кисотно-модифікованої форми та каталізатора**

Зразок	Вміст, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	CuO	PdO
ТС-Phl	38,58	15,91	17,83	15,82	0,46	8,07	0,73	-	-
6Н-ТС-Phl-1	85,68	1,44	1,62	2,17	0,30	0,66	-	-	-
Pd(II)-Cu(II)/ 6Н-ТС-Phl-1	81,40	7,21	1,82	3,66	0,38	1,47	-	1,41	0,40

В кисотно-модифікованому зразку вміст Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, K₂O суттєво знижується, що вказує на вилуговування цих компонентів; Na₂O повністю зникає із складу зразка; в результаті вилуговування вміст SiO₂ суттєво зростає. В зразку каталізатора підвищення вмісту K₂O по відношенню до носія 6Н-ТС-Phl-1 відбувається за рахунок компонентів каталізатора **K₂PdCl₄** і **KBr**.

4.1.4. ІЧ спектри

На рис. 4.4 представлені ІЧ-спектри зразків термічно-спученого (ТС-Phl), кисотно-модифікованого (\bar{X} Н-ТС-Phl-1) флогопіту та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} на їх основі.

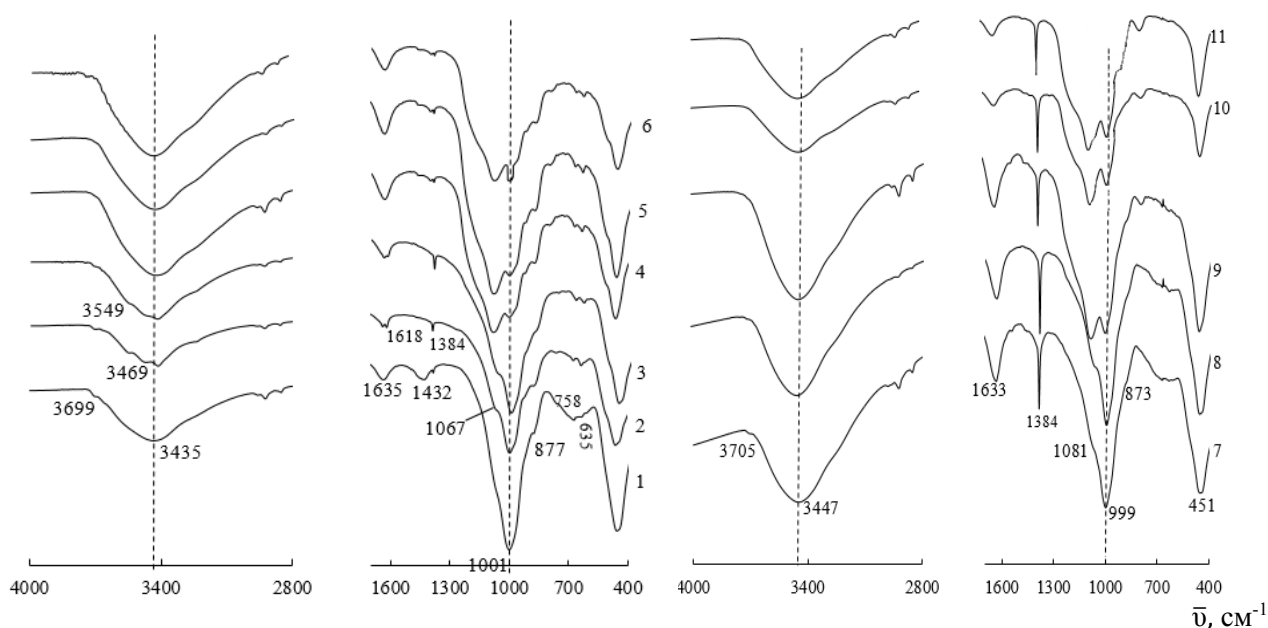


Рис. 4.4. ІЧ-спектри зразків термічно-спученого флогопіту ТС-Phl (1), кисотно-модифікованих форм \bar{X} Н-ТС-Phl-1 (2-6) і каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (7-11)
 \bar{X} , моль/л: 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 6,0; 6 – 8,0
 \bar{S} : 7 – 1Н-ТС-Phl-1; 8 – 2Н-ТС-Phl-1; 9 – 3Н-ТС-Phl-1; 10 – 6Н-ТС-Phl-1;
 11 – 8Н-ТС-Phl-1

В табл. 4.5 узагальнені результати ідентифікації спектрів зазначених зразків та для порівняння наведено дані для зразка П-Phl [17]. Видно, що ІЧ-спектри зразків ТС-Phl і П-Phl головним чином відрізняються в області коливань фрагменту М-ОН (М = Al, Fe, Mg), М-О-Si (М = Al, Fe, Mg) та CO_3^{2-} групи в кальциті.

Сpektри кислотно-модифікованих зразків $\bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$ залежать від концентрації нітратної кислоти. Для зразків 1Н-ТС-Phl-1 і 2Н-ТС-Phl-1 на характеристичній смузі поглинання Si – O з'являється плече при 1067 см^{-1} , характерне для коливань Si –O в аморфній SiO_2 . Сpektри зразків 3Н-ТС-Phl-1, 6Н-ТС-Phl-1, 8Н-ТС-Phl-1 та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} демонструють трансформацію плеча в окрему смугу поглинання при $1083\text{-}1090\text{ см}^{-1}$ в аморфній силіці [167].

Відмінності спостерігаються також в області валентних коливань ОН-групи ($\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$) в асоційованих молекулах води. Закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) викликає суттєвий високочастотний зсув ($+\Delta\bar{\nu}$) смуги поглинання, що свідчить про локалізацію цих сполук в системі водневих зв'язків.

Отже, результати досліджень підтверджують аморфізацію зразків $\bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$ та корелюють з даними рентгенофазового аналізу.

4.1.5. Протолітичні властивості

В результаті кислотного модифікування змінюються не тільки структура і морфологія флогопіту, але і кислотні властивості його поверхні. Флогопіт переходить в Н-форму, зростає вміст бренстедівських кислотних центрів. Зміну кислотних властивостей поверхні контролювали шляхом вимірювання рН водної суспензії природного і кислотно-модифікованих зразків ТС-Phl через 15 с (pH_0) і при досягненні рівноважного значення ($\text{pH}_{\text{ст}}$). Крім того, розрахована величина $\Delta\text{pH}_c = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0$, що характеризує суспензійний ефект.

Таблиця 4.5

Хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах зразків термічно-спученого (ТС-PhI), кислотномодифікованого ($\bar{\text{X}}\text{H-TC-PhI-1}$) флогопіту (рефлекс-метод) та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{S}}$

Зразок	Структурні групи									
	$\bar{\nu}_{\text{M-OH}}$ M=Al, Fe, Mg	$\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$ аморф. SiO ₂	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-OH}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O-Si}}$ аморф. SiO ₂	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\bar{\nu}_{\text{M-O-Si}}$ M=Al, Fe, Mg	Інші смуги
П-PhI	–	3435	1634	–	994	967 пл	–	457; 440 пл	876 пл; 760; 672; 634	–
ТС-PhI	3699	3435	1635	–	1001	–	877	459	758; 664; 635	1432 (кальцит)
1H-TC-PhI-1	3705; 3547; 3469	3415	1638; 1618	1067 пл.	995	921	872	459	759; 672; 633	–
Pd(II)-Cu(II)/1H-TC-PhI-1	3705	3447	1633	1081 пл.	–	–	873	451		1384 (NO ₃ ⁻)
2H-TC-PhI-1	3705; 3549; 3472	3416	1637; 1619	1067 пл.	999	922	874	458	761; 725; 672; 633	–
Pd(II)-Cu(II)/2H-TC-PhI-1	–	3450	1634	1067 пл.	997	–		455	673; 633	1384 (NO ₃ ⁻)
3H-TC-PhI-1	–	3428	1633	1083	1006	923	875; 800	454	722; 672; 634	–
Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-PhI-1	–	3445	1633	1080	999	–	796	460	672	1384 (NO ₃ ⁻)
6H-TC-PhI-1	–	3434	1634	1088	999	922	874; 800	466	672; 634	
Pd(II)-Cu(II)/6H-TC-PhI-1	–	3436	1632	1088	999	967	800	464	671; 663; 632	1384 (NO ₃ ⁻)
8H-TC-PhI-1		3433	1632	1090	997	968	800	466	673; 662	
Pd(II)-Cu(II)/8H-TC-PhI-1		3436	1632	1090	997	970	800	466	720; 673; 663; 634	1384 (NO ₃ ⁻)

У табл. 4.6 узагальнені результати вимірювання рН суспензій зразків термічно спученого та модифікованих нітратною кислотою форм флогопіту (рис. 4.5). Значення $\Delta pH_c > 0$ для зразка ТС-Phl вказує на перевагу поверхневих основних центрів Льюїса та перебіг реакції $TO^- + HOH \rightleftharpoons TOH + OH^-$.

Таблиця 4.6

Характеристики кислотності поверхні зразків термічно спученого та модифікованих нітратною кислотою форм флогопіту

Зразок	pH_0	pH_{cr}	ΔpH_c
ТС-Phl	6,05	6,37	0,32
1Н-ТС-Phl-1	6,03	6,23	0,20
2Н-ТС-Phl-1	5,91	6,09	0,18
3Н-ТС-Phl-1	5,73	5,89	0,16
6Н-ТС-Phl-1	5,44	5,68	0,24
8Н-ТС-Phl-1	5,38	5,59	0,21

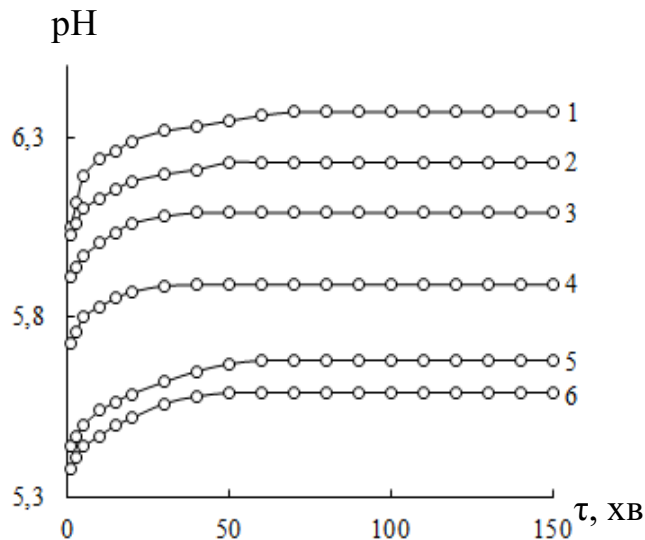


Рис. 4.5. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу (τ):
 1 – ТС-Phl; 2 – 1Н-ТС-Phl-1; 3 – 2Н-ТС-Phl-1; 4 – 3Н-ТС-Phl-1;
 5 – 6Н-ТС-Phl-1; 6 – 8Н-ТС-Phl-1

У разі модифікованих нітратною кислотою форм флогопіту величина $\Delta pH_c > 0$, що відповідає перебігу реакції $T-OH + HOH \leftrightarrow T-OH_2^+ + OH^-$, яка супроводжується підвищенням рН суспензії. Значення рН суспензії для ТС-Phl

дорівнює 6,37. При кислотному модифікуванні ТС-PhI зі збільшенням концентрації нітратної кислоти значення $pH_{ст}$ знижується до 5,59.

4.2. Закономірності окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на модифікованих формах термічно спученого флогопіту

4.2.1. Кінетика окиснення CO киснем в присутності Cu(II)-Pd(II)-комплексів, закріплених на ТС-PhI та $\bar{X}H$ -ТС-PhI-1

Каталізатори складу Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -ТС-PhI-1 в реакції окиснення монооксиду карбону киснем досліджували за сталих умов, а саме $C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$, $t = 20^\circ\text{C}$, відносна вологість ГПС, $\varphi_{ГПС} = 65\%$ та $U = 4,2 \text{ см/с}$.

Дослідження кінетики реакції (рис. 4.6) свідчить про те, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти ($\bar{X} = 1,0; 2,0; 3,0; 6,0; 8,0$), яку використовували для модифікування ТС-PhI, змінюється профіль кінетичних кривих на початку реакції, але у всіх випадках через деякий час встановлюється стаціонарний режим, який є довготривалим та характеризує стабільні каталітичні властивості.

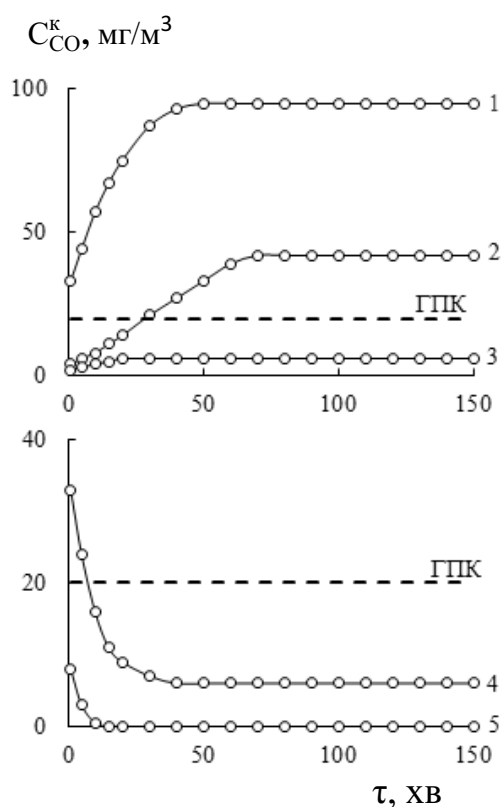


Рис. 4.6. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H$ -ТС-PhI-1:

1 – 1H-ТС-PhI-1; 2 – 2H-ТС-PhI-1; 3 – 3H-ТС-PhI-1;
4 – 6H-ТС-PhI-1; 5 – 8H-ТС-PhI-1

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

$$C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; \quad C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$$

Ступінь конверсії монооксиду карбону в стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$) різко зростає в ряду зазначених носіїв (табл. 4.7) та вже у разі 3Н-ТС-Phl-1 виконується умова $C_{\text{CO}}^{\text{к}} \ll \text{ГПК}_{\text{CO}}$.

Таблиця 4.7

Параметри окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{X}}\text{H-TC-Phl-1}$

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

$$C_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}$$

Носій \bar{S}	h, см	$\tau_{\text{еф}}$, с	$\text{pH}_{\text{ст}}$	$W \cdot 10^9$, моль/(Г·с)		$C_{\text{CO}}^{\text{к}}$, мг/м ³		$\eta_{\text{ст}}$, %
				$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
1Н-ТС-Phl-1	4,0	0,95	6,23	16,02	12,3	33	95	68
2Н-ТС-Phl-1	4,0		6,09	17,76	15,48	4	42	86
3Н-ТС-Phl-1	4,0		5,89	17,88	17,64	2	6	98
6Н-ТС-Phl-1	6,0	1,43	5,68	16,02	17,64	33	6	98
8Н-ТС-Phl-1	6,5	1,55	5,59	17,52	18,00	8	0	100

Треба звернути увагу на те, що обробка термічно-спученого флогопіту нітратною кислотою поглиблює розшарування ламелей (рис. 4.3 з), що за умови сталої маси каталізатора та розмірів реактора приводить до збільшення висоти шару каталізатора (h) та ефективного часу контакту ($\tau_{\text{еф}}$) газоповітряної суміші з каталізатором. Зростання цих двох параметрів має позитивний вплив на ефективність каталізатора. При порівнянні даних табл. 4.7 та результатів дослідження каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3Н-Phl-1 (табл. 3.4) видно, що за однакових умов кислотного модифікування (3 М HNO₃), каталізатор на основі 3Н-ТС-Phl-1 виявляє набагато вищу активність, що обумовлено суттєвою різницею в розшаруванні флогопіту, яке приводить до зміни макрокінетичного параметру $\tau_{\text{еф}}$. Вимірювання рН водних суспензій носіїв показало, що вони утворюють слабко кисле середовище, яке сприяє формуванню на поверхні носія активних купрум-паладієвих комплексів [2,3].

4.2.2. Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі 8Н-ТС-PhI-1

Вплив концентрації Pd(II). На рис. 4.7 показана зміна C_{CO}^K у часі при варіюванні вмісту Pd(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TS-PhI-1$ в межах від $0,17 \cdot 10^{-5}$ до $2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г за умови сталого вмісту купруму(II) та бромід-іонів

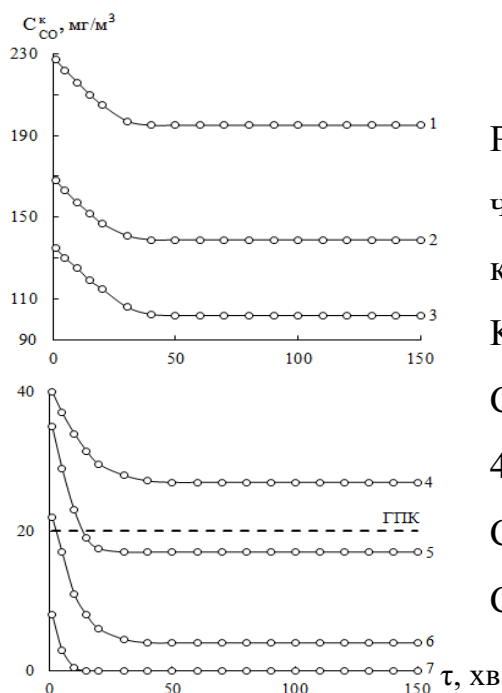


Рис. 4.7. Зміна кінцевої концентрації CO у часі в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TS-PhI-1$

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0,17; 2 – 0,34; 3 – 0,68; 4 – 1,36; 5 – 1,69; 6 – 2,0; 7 – 2,72

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

$C_{CO}^П = 300$ мг/м³

Таблиця 4.8

Вплив концентрації Pd(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TS-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO киснем
 $C_{CO}^П = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20^\circ C$; $m = 10$ г; $h = 6,5$ см; $\tau_{ef} = 1,55$ с;

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

$C_{Pd(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %	K_s
	$W_{п}$	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
0	-	-	300	-	-	-
0,17	4,38	6,30	227	195	35	3,8
0,34	7,92	9,66	168	139	54	6,0
0,68	9,90	11,88	135	102	66	7,3
1,36	15,60	16,38	40	27	91	10,1
1,69	15,90	16,98	35	17	94	10,4
2,0	16,68	17,76	22	4	99	11,0
2,72	17,52	18,00	8	0	100	11,1

Вплив концентрації Cu(II). Вміст нітрату купруму(II) у складі композиції варіювали від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г за умови сталого вмісту паладію(II) та бромід-іонів.

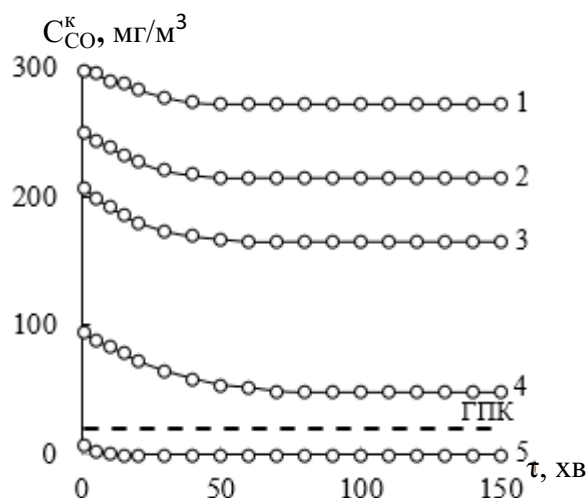


Рис. 4.8. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,17; 3 – 2,9;

4 – 4,7; 5 – 5,9

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;

$C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Таблиця 4.9

Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO

$C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °С; $m = 10$ г; $h = 6,5$ см; $\tau_{ef} = 1,55$ с;

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %	K_s
	W_n	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
0	0,18	1,68	297	272	9	-
1,17	3,00	5,10	250	215	28	3,1
2,9	5,58	8,10	207	165	45	5,0
4,7	12,30	15,12	95	48	84	9,3
5,9	17,52	18,00	8	0	100	11,1

Встановлено, що за умови $C_{Cu(II)} = 0$ та $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г відбувається окиснення монооксиду карбону, але ступінь конверсії дуже низька ($\eta_{ст} = 9\%$). Втім зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г початкова швидкість реакції (W_n) зростає майже пропорційно, а у разі $W_{ст}$ така залежність не виконується. Ця серія чітко продемонструвала наявність синергетичного ефекту Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем, який

доведено в багатьох роботах [1]. Константу синергізму (K_s) оцінили по значенням $\eta_{ст}$. Для цього брали відношення $K_s = \frac{\eta_{ст}(Pd+Cu)}{\eta_{ст}(Pd)+\eta_{ст}(Cu)}$. Видно, що $K_s > 1$ (позитивний синергізм) та зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ константа синергізму зростає. Аналогічні розрахунки зроблені у разі варіювання $C_{Pd(II)}$ (табл. 4.8).

Вплив концентрації бромід-іонів. Галогенід-іони відіграють важливу роль в формуванні активного купрум-паладієвого каталізатора. За даними [92] I^- , Cl^- -іони гальмують реакцію, а залежність $W_{ст}$ від C_{Br^-} має максимум при $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г. На рис. 4.9а за умови $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г показано зміну C_{CO}^k у часі при варіюванні вмісту KBr у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ в межах від $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Видно, що кінетика реакції є типовою зі встановленням стаціонарного режиму; у відсутності бромід-іонів композиція $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2/8H-TC-PhI-1$ виявляє каталітичні властивості та забезпечує ступінь конверсії CO , що дорівнює 51%; зі збільшенням C_{Br^-} усі кінетичні параметри W_p , $W_{ст}$, $\eta_{ст}$ зростають та за умови $C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г $\eta_{ст} = 100\%$ (табл. 4.10). Картина змінюється, якщо серію по впливу C_{KBr} на кінетичні параметри виконати за умови низької концентрації $Pd(II)$, а саме $C_{Pd(II)} = 0,68 \cdot 10^{-5}$ моль/г (рис. 4.9б, табл. 4.10). В цьому випадку параметри W_p , $W_{ст}$, $\eta_{ст}$ набувають максимальні значення за умови $C_{KBr} = 0,50 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

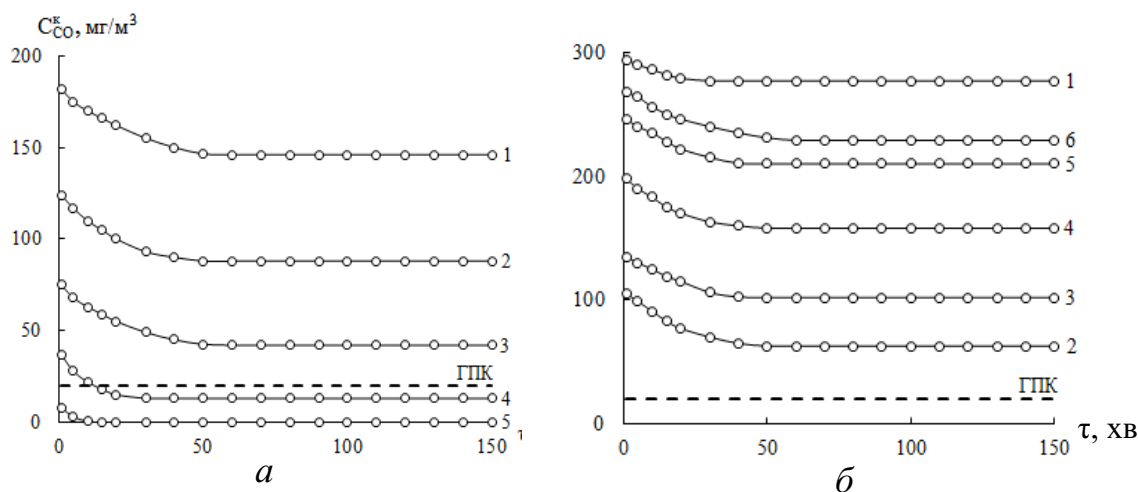


Рис. 4.9. Зміна C_{CO}^k у часі у ході окиснення CO киснем при різному вмісті броміду калію у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$

$a - C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,02;

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

$b - C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,02; 4 – 1,5; 5 – 1,75; 6 – 2,0;

$C_{Pd(II)} = 0,68 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{CO}^0 = 300$ мг/м³

Таблиця 4.10

Вплив концентрації бромід-іонів у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TС-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO
 $C_{CO}^II = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $m = 10 \text{ г}$; $h = 6,5 \text{ см}$; $\tau_{\text{эф}} = 1,55 \text{ с}$

$C_{KBr} \cdot 10^4$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^K , мг/м ³		$\eta_{\text{ст}}$, %
	$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г					
0	7,08	9,24	182	146	51
0,10	10,56	12,72	124	88	71
0,50	13,50	15,48	75	42	85
0,75	15,78	17,22	37	13	96
1,02	17,52	18,00	8	0	100
$C_{Pd(II)} = 0,68 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г					
0	0,36	1,38	294	277	8
0,50	11,7	14,22	105	63	79
1,02	9,90	11,88	135	102	66
1,50	6,12	8,52	198	158	47
1,75	3,24	5,40	246	210	30
2,00	1,92	4,26	268	229	23

4.2.3. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія 3H-TС-PhI-1

Доцільність використання кінетичного методу для оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею природних сорбентів було доведено у разі природних трепелу та бентоніту [91, 92]. Метод включає наступний алгоритм дій: 1) отримання зразка Pd(II)/ \bar{S} (або Cu(II)/ \bar{S}); 2) десорбція різними елюентами (H_2O , HNO_3) Pd(II) (або Cu(II)); 3) після десорбції отримання каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (або Cu(II)-Pd(II)/ \bar{S}); 4) тестування модельних зразків каталізатора в реакції окиснення CO ; 5) порівняння даних (ступінь конверсії CO в стаціонарному режимі) для каталізаторів отриманих по п. 1-3 з результатами для контрольного зразка; 6) мірою десорбції Pd(II) або Cu(II) є показник $\Delta\eta_{\text{ст}} = \eta_{\text{ст}}(\text{контр. зразок}) - \eta_{\text{ст}}(\text{мод. зразок})$.

Наші дослідження (рис. 4.10, табл. 4.11) показали, що купрум(II) і паладій(II) десорбуються водою при $t = 20^\circ\text{C}$; активність каталізатора убуває, але по різному. У разі десорбції Cu(II) $\Delta\eta_{\text{ст}} = 55\%$. При порівнянні цих результатів з даними (табл. 4.9) можна зробити висновок, що в модельному зразку $\text{Cu(II)-Pd(II)/}\bar{\text{S}}$ після десорбції вміст Cu(II) близько до $2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Активність модельного зразка каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ після десорбції паладію(II) знизилась на 72%. Можна припустити, що залишковий вміст паладію(II) становить менше ніж $0,34 \cdot 10^{-5}$ моль/г (табл. 4.8).

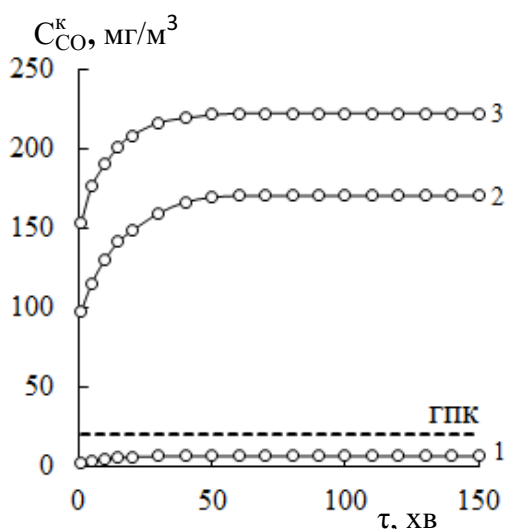


Рис. 4.10. Зміна активності зразка $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-TC-PhI-1}$ при окисненні CO киснем в залежності від умов десорбції Pd(II) і Cu(II): 1 – контрольний зразок; 2 – десорбція Cu(II); 3 – десорбція Pd(II).

Таблиця 4.11

Результати тестування контрольного та модельних зразків $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr/3H-TC-PhI-1}$ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем

$$\text{C}_{\text{CO}}^{\text{н}} = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m = 10 \text{ г}; h = 4,0 \text{ см}; \tau_{\text{эф}} = 0,95 \text{ с};$$

$$\text{C}_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; \text{C}_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}; \text{C}_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Умови десорбції	$W \cdot 10^9, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$		$\text{C}_{\text{CO}}^{\text{к}}, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}}, \%$	$\Delta\eta_{\text{ст}}, \%$
	$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим		
Контрольний зразок	17,88	17,64	2	6	98	0
Модельні зразки: Десорбція Cu(II)						
H_2O (20 °C)	12,18	7,80	97	170	43	55
Десорбція Pd(II)						
H_2O (20 °C)	8,82	4,68	153	222	26	72

4.2.4. Оптимізація умов використання каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 для очищення повітря

Оптимізація маси каталізатора. Каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 ($\bar{X} = 3, 6, 8$ моль/л) були тестовані за умови різного ефективного часу контакту ГПС зі зразком (рис. 4.11). Величину $\tau_{\text{еф}}$ варіюювали від 0,24 до 1,55 с за рахунок зміни маси каталізатора (товщини шару, h) за умови сталої лінійної швидкості ГПС 4,2 см/с (табл. 4.12). З отриманих даних видно, що оптимальне значення $\tau_{\text{еф}}$ спостерігається в межах 0,7-1,07 с, що відповідає масі каталізатора 7,5 г та умові $C_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}$.

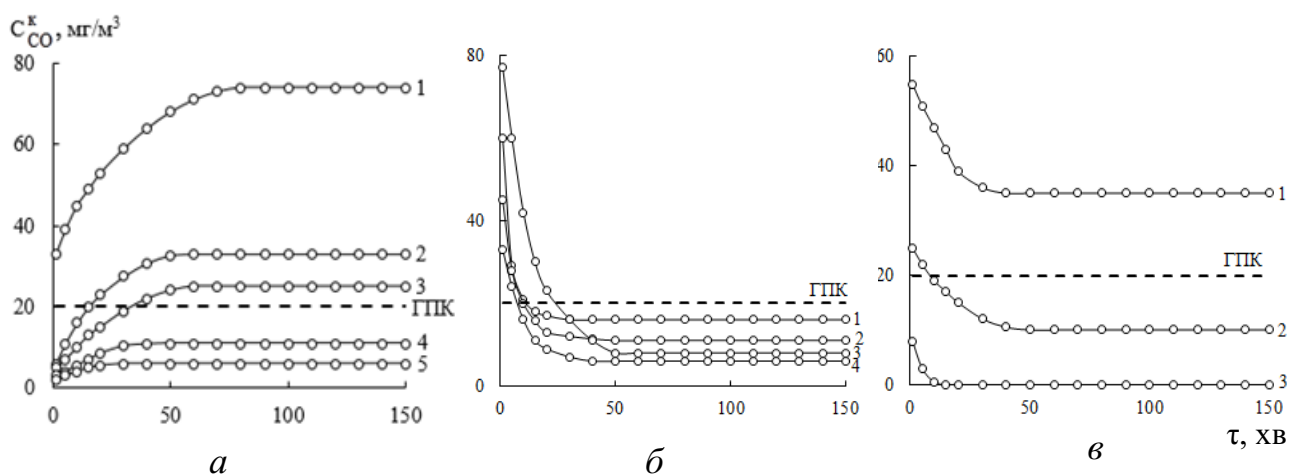


Рис. 4.11. Залежність кінцевої концентрації СО від часу в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 за умови різного ефективного часу контакту, $\tau_{\text{еф}}$, с:
 а – Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1: 1 – 0,24; 2 – 0,48; 3 – 0,52; 4 – 0,71; 5 – 0,95;
 б – Pd(II)-Cu(II)/6H-TC-Phl-1: 1 – 0,48; 2 – 0,71; 3 – 1,07; 4 – 1,43;
 в – Pd(II)-Cu(II)/8H-TC-Phl-1: 1 – 0,79; 2 – 1,07; 3 – 1,55.

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

Вплив $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$ на кінетичні параметри реакції. На рис. 4.12 представлені типові профілі кінетичних кривих $C_{\text{CO}}^{\text{к}}-\tau$, отриманих за умови різної початкової концентрації монооксиду карбону: 100, 200, 300 мг/м³. Опрацювання результатів (табл. 4.13) свідчить про те, що початкова ($W_{\text{п}}$) та стаціонарна ($W_{\text{ст}}$) швидкості реакції пропорційно залежать від $C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, що вказує на перший порядок реакції по концентрації монооксиду карбону.

Таблиця 4.12

**Вплив ефективного часу контакту ($\tau_{\text{еф}}$) на активність ($\eta_{\text{ст}}$) каталізатора
Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-PhI-1**

Носій \bar{S}	Маса, г	h, см	$\tau_{\text{еф}}$, с	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		$C_{\text{CO}}^{\text{к}}$, мг/м ³		$\eta_{\text{ст}}$, %
				$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
3H-TC-PhI-1	2,5	1,0	0,24	64,08	54,24	33	74	75
	5,0	2,0	0,48	35,28	32,04	6	33	89
	6,0	2,2	0,52	29,50	27,50	5	25	92
	7,5	3,0	0,71	23,76	23,12	3	11	96
	10,0	4,0	0,95	17,88	17,64	2	6	98
6H-TC-PhI-1	2,5	2,0	0,48	57,60	68,16	60	16	95
	5,0	3,0	0,71	30,60	34,68	45	11	96
	7,5	4,5	1,07	17,12	23,36	77	8	97
	10,0	6,0	1,43	16,02	17,52	33	6	98
8H-TC-PhI-1	5,0	3,3	0,79	58,80	63,60	55	35	88
	7,5	4,5	1,07	22,00	23,20	25	10	97
	10,0	6,5	1,55	17,52	18,00	8	0	100

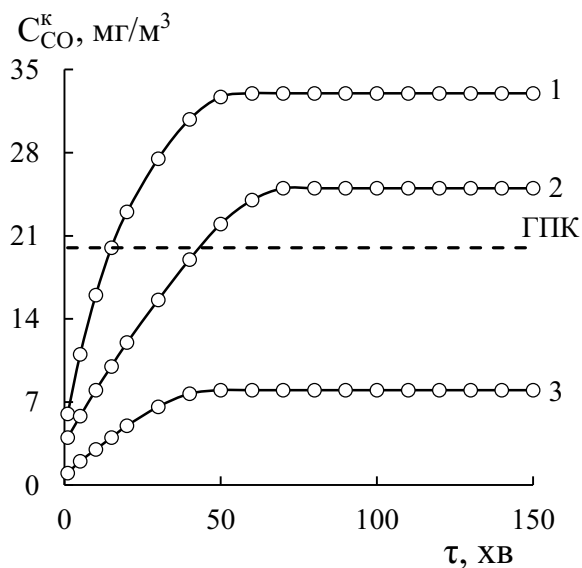


Рис. 4.12. Зміна кінцевої концентрації CO у часі τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/3\text{H-TC-PhI-1}$ за умови різної початкової концентрації CO

$C_{\text{CO}}^{\text{п}}$, мг/м³: 1 – 300; 2 – 200; 3 – 100

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

$C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Таблиця 4.13

Кінетичні параметри реакції окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1 за різної C_{CO}^n

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

$$m = 5,0 \text{ г}; h = 2,0 \text{ см}; \tau_{ef} = 0,48 \text{ с}; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20^\circ\text{C}$$

C_{CO}^n , мг/м ³	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³		$\eta_{ст}$, %
	W_n	$W_{ст}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
100	5,94	5,52	1	8	92
200	11,76	10,50	4	25	88
300	17,64	16,02	6	33	89

Вплив відносної вологості ГПС на активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/8H-TC-Phl-1. Результати тестування каталізатора Pd(II)-Cu(II)/8H-TC-Phl-1 за умови різної відносної вологості (рис. 4.13, табл. 4.14) свідчать про те, що в області $\varphi_{ГПС}$ 30-65% активність каталізатора не змінюється ($\eta_{ст} = 99-100\%$); з підвищенням вологості до 90% каталізатор втрачає свою активність ($\eta_{ст} = 69\%$).

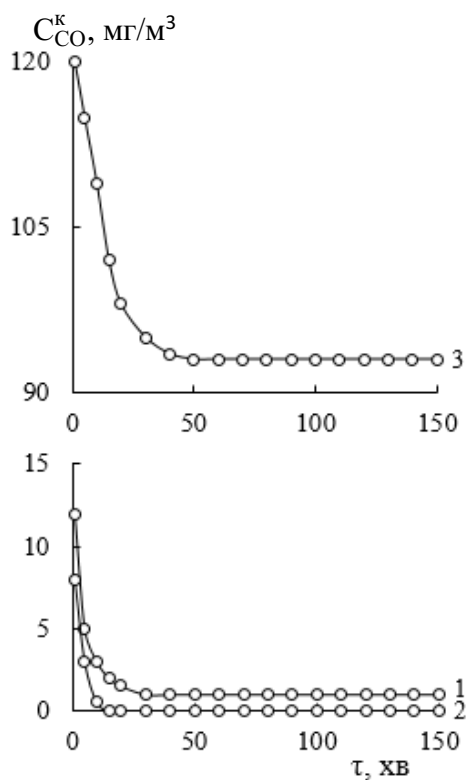


Рис. 4.13. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності композиції Pd(II)-Cu(II)/8H-TC-Phl-1 при варіюванні відносної вологості ($\varphi_{ГПС}$), %:

1 – 30; 2 – 65; 3 – 90.

Таблиця 4.14

Результати тестування зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TС-Phl-1$ в реакції окиснення CO киснем за умови різної вологості повітря

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

$$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{Br^-} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Відносна вологість, %	h, см	$\tau_{\text{эф}}, \text{ с}$	$W \cdot 10^9, \text{ моль/(\Gamma \cdot \text{с})}$		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}}, \%$
			$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
30	6,5	1,55	17,28	17,94	12	1	99
65			17,52	18,00	8	0	100
90			10,80	12,42	120	93	69

Вплив SO_2 на активність композиції $Pd(II)-Cu(II)/8H-TС-Phl-1$.

Зважаючи на те, що діоксид сульфуру є отрутою для каталізаторів, які містять паладій, досліджено вплив SO_2 на активність каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/8H-TС-Phl-1$. Затруєння каталізатора тривалістю 1, 2 і 5 годин, в результаті якого було поглинено $1,15 \cdot 10^{-4}$, $3,02 \cdot 10^{-4}$ і $9,35 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2 (табл. 4.15), приводить до суттєвого зниження активності каталізатора (рис. 4.14). Після п'яти годин поглинання SO_2 каталізатор повністю втрачає свою активність. Отже, при використанні каталізатора в ЗІЗОД, треба передбачити стадію очищення повітря від діоксиду сульфуру.

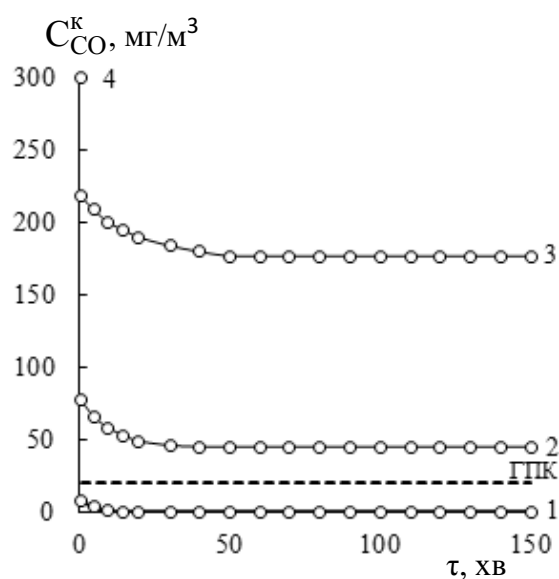


Рис. 4.14. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні монооксиду карбону у присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TС-Phl-1$, який попередньо поглинув діоксид сульфуру: $Q_{SO_2} \cdot 10^4, \text{ моль}$: 1 – 0; 2 – 1,15; 3 – 3,02; 4 – 9,35

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

$$C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Таблиця 4.15

**Вплив попередньо поглиненого SO₂ на активність каталізатора
K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KBr/8H-TC-Phl-1**

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

Тривалість затруєння каталізатора, год.	Q		C _{CO} ^к , мг/м ³	η _{ст} , %
	мг SO ₂	·10 ⁴ , моль SO ₂		
Контрольний зразок	0	0	0	100
1	7,35	1,15	45	85
2	19,35	3,02	177	41
5	61,01	9,35	300	0

4.3. Термічно случений флогопіт, модифікований нітратною кислотою при t = 20°C.

Було отримано зразки серії 3H-TC-Phl-τ (τ = 1; 24; 48; 72 години) за умови t = 20°C (табл. 2.1).

ІЧ-спектри. На рис. 4.15 представлені ІЧ-спектри зразків 3H-TC-Phl-1 (1), кислотного-модифікованих форм 3H-TC-Phl-1-τ (2-5) та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S̄ на їх основі (6-9). Результати ідентифікації спектрів наведено в табл. 4.16.

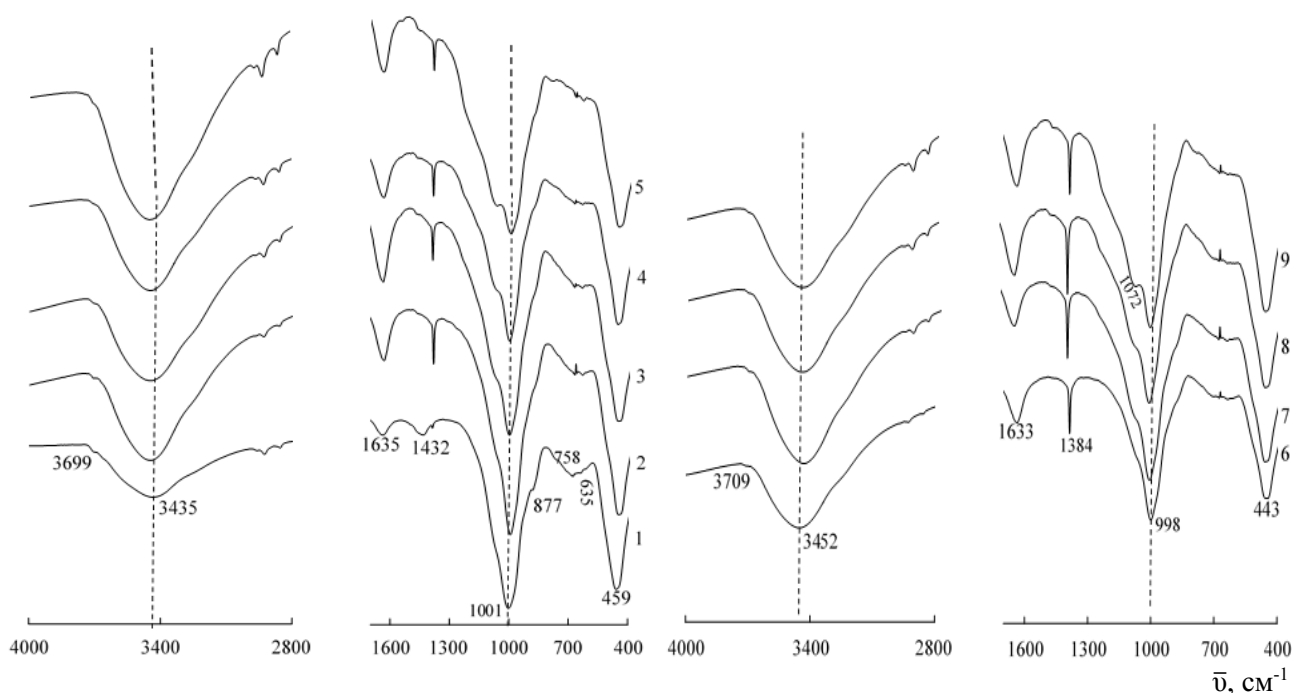


Рис. 4.15. ІЧ-спектри зразків термічно-слученого флогопіту TC-Phl (1), кислотного-модифікованих при кімнатній температурі форм 3H-TC-Phl-τ (2-5) та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S̄ (6-9)

τ, год: 2 – 1; 3 – 24; 4 – 48; 5 – 72

S̄ : 6 – 3H-TC-Phl-1; 7 – 3H-TC-Phl-24; 8 – 3H-TC-Phl-48; 9 – 3H-TC-Phl-72

Таблиця 4.16

Хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах зразків термічно-спученого (ТС-PhI), кислотно-модифікованого при 20°C (3Н-ТС-PhI-τ) флогопіту та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}

Носій. Каталізатор	Структурні групи								
	$\bar{\nu}_{\text{M-OH}}$ M=Al, Fe, Mg	$\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$ аморф. SiO ₂	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O-Si}}$ аморф. SiO ₂	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\bar{\nu}_{\text{M-O-Si}}$ M=Al, Fe, Mg	Інші смуги
ТС-PhI	3699	3435	1635	-	1001	877	459	758; 664; 635	-
3Н-ТС-PhI-1	3709	3446	1633	-	998	-	455	673; 662; 633	-
Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-PhI-1	3709	3452	1633	-	998	-	443	673; 662	1384
3Н-ТС-PhI-24	3709	3446	1633	1074 пл.	999	866	455	673; 634	-
Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-PhI-24	3700	3446	1634	1074 пл.	999	867	455	673; 634	1384
3Н-ТС-PhI-48	3700	3445	1633	1073 пл.	1001	874	455	673	-
Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-PhI-48	3700	3451	1633	1074 пл.	1000	870	455	672	1384
3Н-ТС-PhI-72	3700	3445	1636	1068 пл.	999	787	455	672; 665; 633	-
Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-PhI-72	3700	3449	1633	1072 пл.	1001	798	454	672	1384

При порівнянні отриманих даних з представленими на рис. 4.4 і в табл. 4.5 (зразки TC-Phl модифікували нітратною кислотою рефлекс-методом) можна дійти до висновку, що із збільшенням часу контакту смуга поглинання фрагменту Si-O зазнає змін. Поява плеча при 1074 см^{-1} , а потім при 1068 , 1072 см^{-1} свідчить про аморфізацію зразків і утворення аморфної силіки.

Протолітичні властивості. При дослідженні протолітичних властивостей зразків 3Н-TC-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ год) встановлено подібність кінетичних кривих зміни рН суспензії у часі (рис. 4.16), $\text{pH}_{\text{ст}} > \text{pH}_0$, що відчить про однаковий механізм протолізу молекул води, а саме на основних центрах Льюїса (TO^-) та Бренстеда (ТОН). Подібні процеси відбуваються у разі кислотного модифікування рефлекс-методом за умови варіювання концентрації нітратної кислоти (рис. 4.5, табл. 4.6). Однак, спостерігається наступна відмінність: зі зростанням часу контакту значення $\text{pH}_{\text{ст}}$ збільшується 5,63 до 5,90 (табл. 4.17).

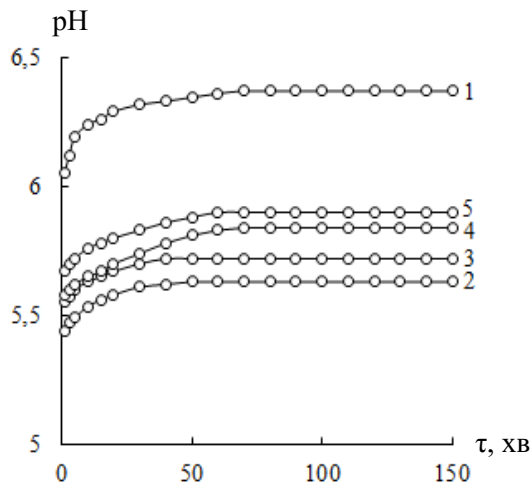


Рис. 4.16. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу (τ): 1 – TC-Phl; 2 – 3Н-TC-Phl-1; 3 – 3Н-TC-Phl-24; 4 – 3Н-TC-Phl-48; 5 – 3Н-TC-Phl-72

Таблиця 4.17

Характеристики кислотності поверхні зразків термічно спученого та модифікованих нітратною кислотою форм флогопіту при тривалій обробці

Зразок	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_c
TC-Phl	6,05	6,37	0,32
3Н-TC-Phl-1	5,44	5,63	0,19
3Н-TC-Phl-24	5,55	5,72	0,17
3Н-TC-Phl-48	5,58	5,84	0,26
3Н-TC-Phl-72	5,67	5,90	0,23

Тестування каталізатора. Зразки каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$, де $\bar{S} = 3\text{H-TC-PhI-}\tau$ ($\tau = 1, 24, 48, 72$ години) тестували в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря за умови $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\phi_{\text{ГВС}} = 65\%$ та $U = 4,2 \text{ см/с}$ (рис. 4.17, табл. 4.18). Отримані результати свідчать про те, що активність зразків каталізатора збільшується із зростанням тривалості обробки TC-PhI нітратною кислотою. На носії 3H-TC-PhI-72 формується каталізатор, який забезпечує високу ступінь конверсії CO та умову $C_{\text{CO}}^{\text{K}} \ll \text{ГПК}_{\text{CO}}$.

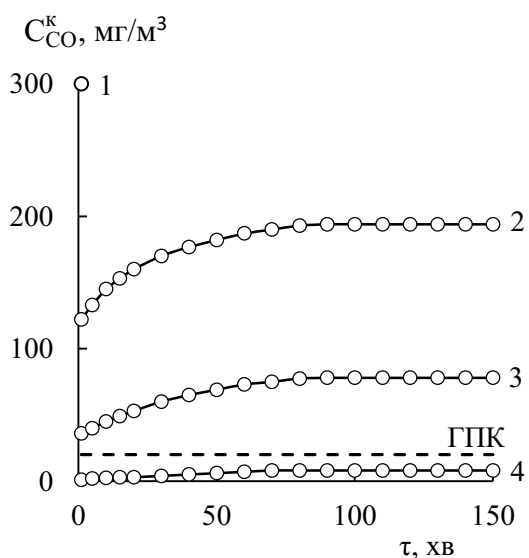


Рис. 4.17. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$.

\bar{S} : 1 – 3H-TC-PhI-1; 2 – 3H-TC-PhI-24;
3 – 3H-TC-PhI-48; 4 – 3H-TC-PhI-72

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

Таблиця 4.18

Вплив тривалості обробки TC-PhI нітратною кислотою при $t = 20^\circ\text{C}$ на активність каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{S}$

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

$C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20^\circ\text{C}$

Носій	h, см	$\tau_{\text{эф}},$ с	$W \cdot 10^9,$ моль/(г·с)		$C_{\text{CO}}^{\text{K}}, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}},$ %
			W_{II}	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
3H-TC-PhI-1	3,5	0,83	-	-	300	-	0
3H-TC-PhI-24	4,5	1,07	10,68	6,36	122	194	35
3H-TC-PhI-48	5,0	1,19	15,84	13,32	36	78	74
3H-TC-PhI-72	5,5	1,31	17,94	17,52	1	8	97

4.4. Хімічно-спучений флогопіт

Флогопіт через наявність у своєму складі оксиду феруму(III) виявляє каталітичні властивості в реакції розкладання пероксиду водню, яка енергійно перебігає за низьких температур з видаленням молекулярного кисню. Цей процес використовують для спучення природного флогопіту [31].

За методикою (табл. 2.1) нами отримано зразки хімічно-спученого флогопіту при обробці його 30% розчином H_2O_2 при 20°C впродовж 1, 24, 48 і 72 годин ХС-Phl- τ ($\tau = 1, 24, 48$ і 72 години). Далі рефлекс-методом були отримані кислотно-модифіковані зразки $\bar{X}\text{H-XS-Phl}$ ($\bar{X} = 1; 2; 3$ М HNO_3), прекурсорами яких були ХС-Phl-24 і ХС-Phl-72 [168, 169].

ІЧ-спектри зазначених зразків модифікованого флогопіту та каталізаторів на їх основі представлені на рис. 4.18, 4.19; в табл 4.19 узагальнені результати їх ідентифікації. Видно, що спектр зразків ХС-Phl- τ (рис. 4.18) практично не змінюється зі збільшенням тривалості обробки пероксидом водню та є подібним спектру ТС-Phl (рис. 4.4, спектр 1). В спектрах кислотно-модифікованих зразків $\bar{X}\text{H-XS-Phl-}\tau$ зі зростанням концентрації нітратної кислоти відбуваються зміни, подібні $\bar{X}\text{H-TS-Phl-1}$ (рис. 4.4), тобто відбувається аморфізація флогопіту та поява наносиліки.

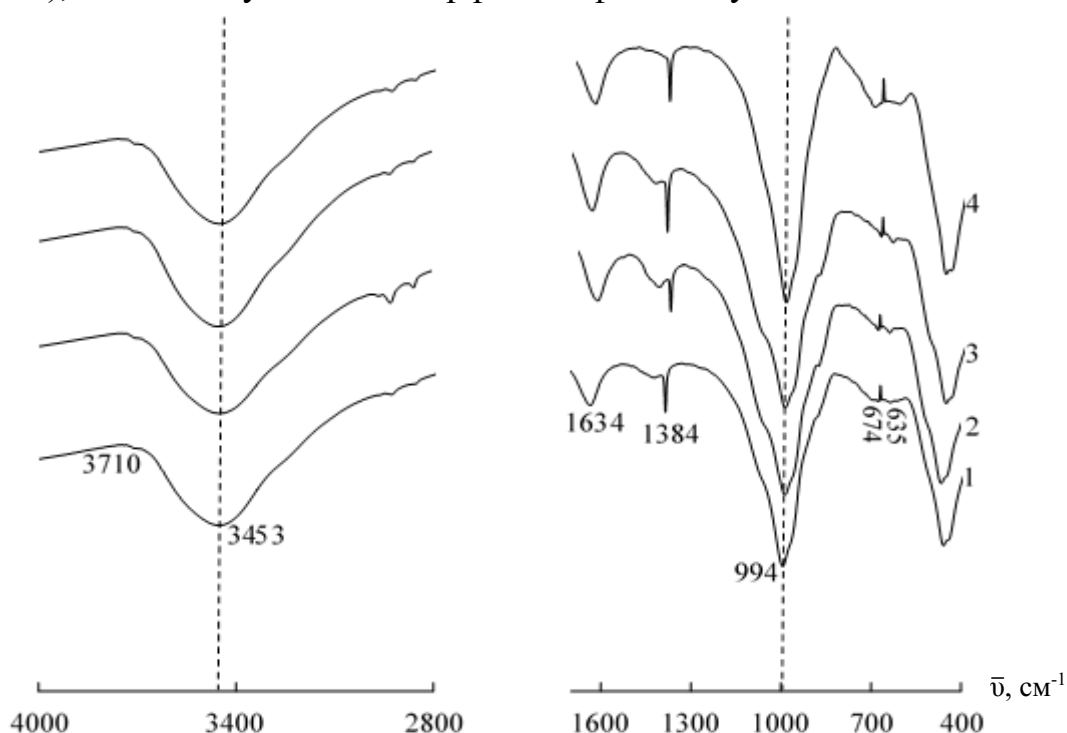


Рис. 4.18. ІЧ-спектри зразків хімічно-спученого флогопіту

ХС-Phl- τ (1- 4) τ , год: 1 – 1; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 72

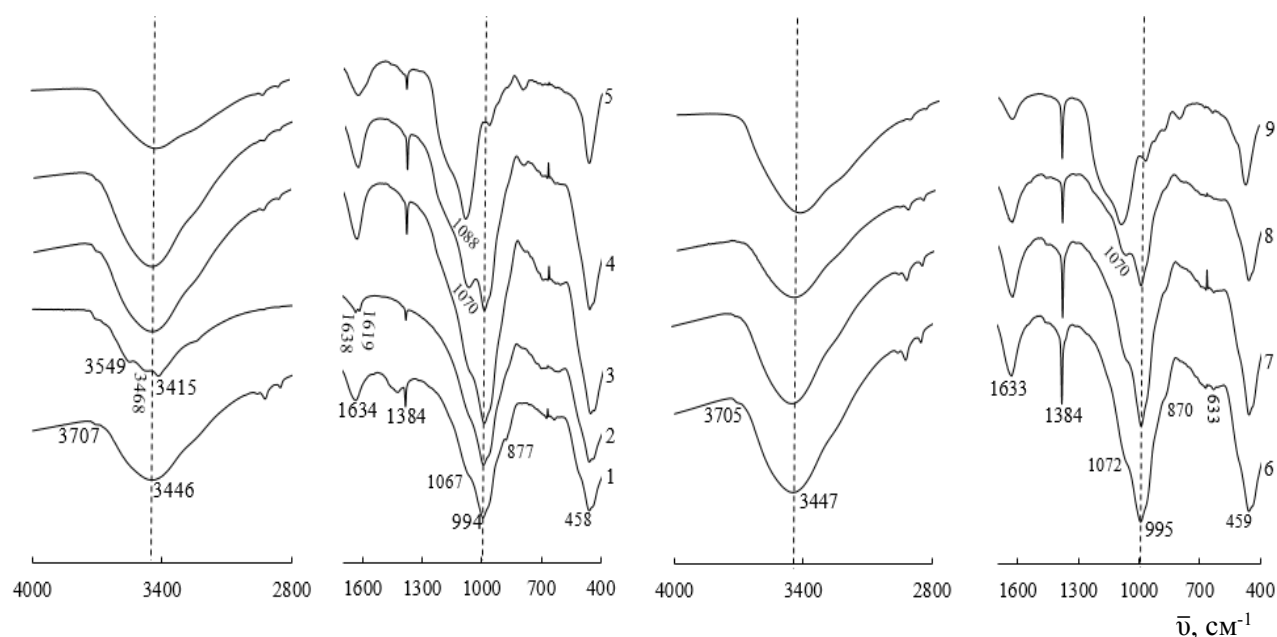


Рис. 4.19. ІЧ-спектри зразків хімічно-спученого флогопіту

ХС-Phl-24 (1), кислотно-модифікованих рефлакс-методом форм \bar{X} Н-ХС-Phl-1 (2-5) та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (6-9).

\bar{X} , моль/л: 2 – 1Н-ХС-Phl-1; 3 – 2Н-ХС-Phl-1; 4 – 3Н-ХС-Phl-1; 5 – 6Н-ХС-Phl-1

\bar{S} : 6 – 1Н-ХС-Phl-1; 7 – 2Н-ХС-Phl-1; 8 – 3Н-ХС-Phl-1; 9 – 6Н-ХС-Phl-1

Протолітичні властивості хімічно-спученого флогопіту та його кислотно-модифікованих форм демонструють рис. 4.20 та табл. 4.20.

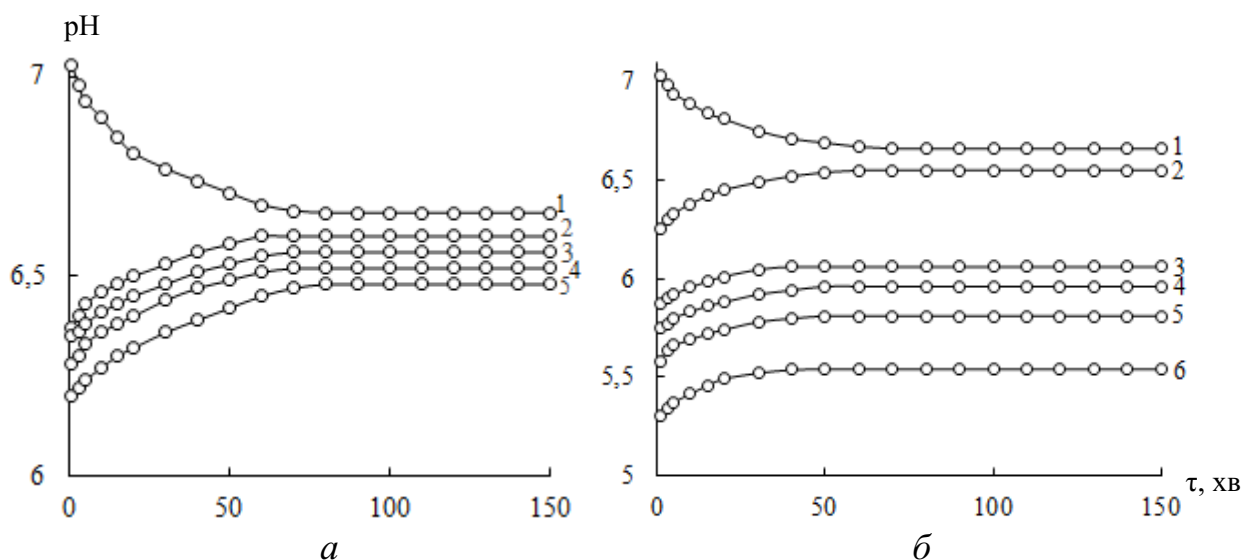


Рис. 4.20. Залежність величини рН водної суспензії зразків від часу (τ):

а: 1 – П-Phl; 2 – ХС-Phl-1; 3 – ХС-Phl-24.; 4 – ХС-Phl-48; 5 – ХС-Phl-72.

б: 1 – П-Phl; 2 – ХС-Phl-24; 3 – 1Н-ХС-Phl-1; 4 – 2Н-ХС-Phl-1; 5 – 3Н-ХС-Phl-1; 6 – 6Н-ХС-Phl-1

Таблиця 4.19

Хвильові числа ($\bar{\nu}$, см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах зразків хімічно-спученого (XC-Phl), кислотномодифікованого флогопіту (рефлекс-метод) ($\bar{\text{X}}\text{H-XC-Phl-1}$) та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{\text{S}}$

Зразок	Структурні групи									
	$\bar{\nu}_{\text{M-OH}}$ M=Al, Fe, Mg	$\bar{\nu}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$ аморф. SiO ₂	$\bar{\nu}_{\text{Si-O}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-OH}}$	$\bar{\nu}_{\text{Si-O-Si}}$ аморф. SiO ₂	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\bar{\nu}_{\text{M-O-Si}}$ M=Al, Fe, Mg	Інші смуги
XC-Phl-24	3707	3446	1634	1067 пл.	994	-	877	458; 443 пл.	673; 662; 633	-
1H-XC-Phl-1	3705; 3549; 3468	3415	1638; 1619	-	992	963	795	436	726; 699; 664; 613	-
Pd(II)-Cu(II)/1H-XC-Phl-1	3705	3447	1633	1072 пл.	995	-	870	459; 443 пл.	726; 633	1384
2H-XC-Phl-1	3705	3446	1634	1069 пл.	994	-	-	458; 439 пл.	673	-
Pd(II)-Cu(II)/2H-XC-Phl-1	3705	3450	1632	1070 пл.	995	-	873	459; 441 пл.	673	1384
3H-XC-Phl-1	3705	3447	1633	1070 пл.	995	-	792	458; 440 пл.	673	-
Pd(II)-Cu(II)/3H-XC-Phl-1	3705	3448	1634	1070 пл.	995	-	795	458; 441 пл.	670	1384
6H-XC-Phl-1	-	3420	1628	1088		968	799	465	742; 723; 633	-
Pd(II)-Cu(II)/6H-XC-Phl-1	-	3436	1632	1090		968	874	468	799; 672; 663	1384

Видно, що для хімічно-спучених зразків та їх кислотно-модифікованих форм отримані подібні залежності зміни рН суспензії, але значення рН_{ст} та ΔрН_{ст} декілька відрізняються.

Таблиця 4.20

Характеристики кислотності поверхні різних модифікованих форм флогопіту

Зразок	рН ₀	рН _{ст}	ΔрН _с
П-Phl	7,03	6,66	-0,37
ТС-Phl	6,05	6,37	0,32
ХС-Phl-1	6,37	6,60	0,30
ХС-Phl-24	6,25	6,55	0,21
ХС-Phl-48	6,28	6,52	0,24
ХС-Phl-72	6,15	6,48	0,28
1Н-ХС-Phl-1	5,87	6,06	0,19
2Н-ХС-Phl-1	5,75	5,96	0,21
3Н-ХС-Phl-1	5,58	5,81	0,23
6Н-ХС-Phl-1	5,30	5,54	0,24

Для хімічно вспученого зразка ХС-Phl-1 рівноважне значення рН_{ст} по відношенню до природного зразка майже однакове (табл. 4.20). Подальше збільшення тривалості обробки зразків до 72 годин мало впливає на значення рН_{ст}, величина ΔрН_с > 0, що відповідає перебігу реакції $T - OH + HOH \leftrightarrow T - OH_2^+ + OH^-$. Кислотне модифікування знижує рН_{ст} до 5,54.

Тестування каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} = ХС-Phl- τ ; $\bar{X}H$ -ХС-Phl-1).

Зразки каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , де \bar{S} = ХС-Phl- τ (τ = 1, 24, 48, 72 години) тестували в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря за умови $C_{CO}^n = 300$ мг/м³, $t = 20^\circ C$, $\phi_{ГВС} = 65\%$ та $U = 4,2$ см/с. Дослідження показали, що сполуки Pd(II) і Cu(II), нанесені методом імпрегнування на поверхню хімічно-спученого флогопіту, не проявляють каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Аналогічний результат отримано і у разі використання як носіїв П-Phl і ТС-Phl.

Результати тестування каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H-ХС-Phl-1$ (\bar{X} = 1, 2, 3 моль/л; ХС – 30% H_2O_2 -Phl-24) представлені на рис. 4.21 і

узагальнені в табл. 4.21. Видно, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти активність каталізатора зростає.

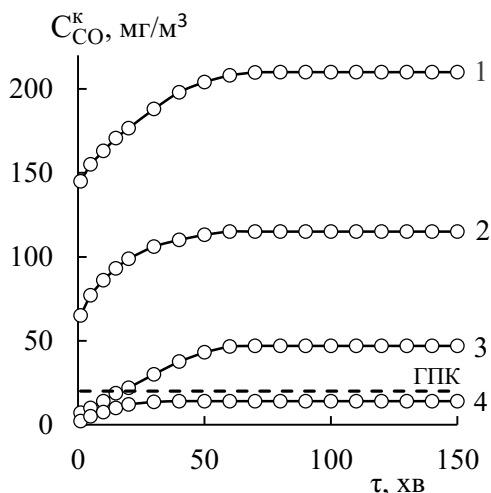


Рис. 4.21. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H-XC-Phl-1$:

1 – 1Н-ХС-Phl-1; 2 – 2Н-ХС-Phl-1; 3 – 3Н-ХС-Phl-1; 4 – 6Н-ХС-Phl-1 (прекурсор ХС = 30% H_2O_2 -Phl-24)
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Таблиця 4.21

Кінетичні параметри окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{X}H-XC-Phl-1$

$$C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m = 10 \text{ г}$$

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

Носій	h, см	$\tau_{\text{эф}}, \text{ с}$	$W \cdot 10^9, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$		$C_{CO}^k, \text{ мг/м}^3$		$\eta_{\text{ст}}, \%$
			$W_{\text{п}}$	$W_{\text{ст}}$	через 1 хв	стаціонарний режим	
$\bar{X}H-XC-Phl-1$ (ХС – 30%H_2O_2-Phl-24)							
1Н-ХС-Phl-1	4,0	0,95	9,30	5,40	145	210	30
2Н-ХС-Phl-1	4,5	1,07	14,10	11,10	65	115	62
3Н-ХС-Phl-1	5,0	1,19	17,58	15,18	7	47	84
6Н-ХС-Phl-1	6,0	1,43	17,88	17,16	2	14	95

Отримані результати свідчать про те, що спосіб случення природного флогопіту не впливає прояв кінетичних закономірностей, активність каталізаторів $Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}$ ($\bar{S} = \bar{X}H-TC-Phl-1; \bar{X}H-XC-Phl-1$) зростає зі збільшенням концентрації нітратної кислоти, яку використовували для модифікування носіїв. Але за однакових умов кислотного модифікування активність каталізаторів залежить від способу случення флогопіту. Встановлено, що активність каталізаторів $Pd(II)-Cu(II)/\bar{X}H-TC-Phl-1$ вища за активність каталізаторів $Pd(II)-Cu(II)/\bar{X}H-XC-Phl-1$.

4.5. Порівняння активності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – модифіковані форми флогопіту) в реакції окиснення CO

Зважаючи на результати досліджень, викладених в розділах 3 і 4, активність каталізаторів на основі сполук паладію(II), купруму(II) та нанорозмірного флогопіту суттєво залежить від його модифікованої форми. В табл. 4.22 наведені порівняльні характеристики каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} за принципом однакових умов кислотного модифікування зразків П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl та каталізаторів Вакер-типу і гопкаліту, які використовують в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Із представлених даних можна зробити наступні висновки. Отримано новий типоряд каталізаторів на основі сполук Pd(II), Cu(II) і кислотномодифікованих різних форм флогопіту – П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl. Активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} залежить від природи вихідного флогопіту (П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl) та умов кислотного модифікування.

За умови високотемпературного кислотного модифікування 3 М HNO₃ активність каталізаторів зростає у такій послідовності: Pd(II)-Cu(II)/3Н-Phl-1 (53%) < Pd(II)-Cu(II)/3Н-ХС-Phl-1 (84%) < Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-Phl-1 (98%).

За умови низькотемпературного (20°C) довготривалого (72 години) кислотного модифікування максимальна активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-Phl-72 (97%) = Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl-72 (98%) досягається за різної концентрації кислоти.

Для каталізаторів на основі термічно спученого флогопіту за різних умов кислотного модифікування однакова активність Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-Phl-1 (98%) = Pd(II)-Cu(II)/3Н-ТС-Phl-72 (97%) досягається завдяки довготривалому контакту нітратної кислоти з вихідним ТС-Phl.

Нові каталізатори не поступаються за активністю каталізатору Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 та суттєво перевищують активність каталізатора LT-CAT (MST, U.S.A).

Таблиця 4.22

**Порівняльні характеристики закріплених на різних носіях каталізаторів Вакер-типу та гопкаліту для
низькотемпературного окиснення СО в ЗІЗОД**

Каталізатор	Умови кислотного модифікування носія	C_{CO}^n , мг/м ³	$\Phi_{ГВС}$, %	$\tau_{эф}$, с	$\eta_{ст}$, %	$\tau_{ГПК}$, хв	Джерело
Pd(II)-Cu(II)/3H-Phl-1	Рефлакс-метод	300	67	0,52	53	–	табл. 3.4
Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-1		300	67	0,79	95	>>150	табл. 3.4
Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-72	t = 20°C	300	67	0,95	97	>>150	табл. 3.19
Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1	Рефлакс-метод	300	67	0,95	98	>>150	табл. 4.7
Pd(II)-Cu(II)/6H-TC-Phl-1		300	67	1,43	98	>>150	табл. 4.7
Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-72	t = 20°C	300	67	1,31	97	>>150	табл. 4.18
Pd(II)-Cu(II)/3H-XC-Phl-1	Рефлакс-метод	300	67	1,19	84	–	табл. 4.21
Pd(II)-Cu(II)/6H-XC-Phl-1	Рефлакс-метод	300	67	1,43	95	>>150	табл. 4.21
Pd(II)-Cu(II)/3H-КЛ-0,5 ТУ У 28.2-02071091-003:2012	Рефлакс-метод	300	70	0,61	97	>150	[2, 92]
Pd(II)-Cu(II)/Al ₂ O ₃ LT-CAT (MST, U.S.A)	–	130	–	0,43	39	–	[94]
MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ Carulite-300 (China)	–	310	0	0,524	95-100	15-20	[94]
MnO ₂ -CuO/Al ₂ O ₃ Dräger Cat (3M company, U.S.A)	–	310	0	0,524	95	15-20	[94]

Гопкалітові каталізатори $\text{MnO}_2\text{-CuO/Al}_2\text{O}_3$ попри те, що малоактивні (час захисної дії складає 15-20 хв), до цього часу домінують на ринку каталізаторів для спорядження ЗІЗОД, що обумовлено низькою вартістю каталізатора (5-15 дол. США за 1 кг).

Висновки до розділу 4

Вперше системно досліджено фазовий та хімічний склад, морфологія та структура, протолітичні властивості термічно- та хімічно-спученого флогопіту (ТС-Phl і ХС-Phl), їх кислотно-модифікованих різними методами форм та каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}}$ низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Методом РФА доведено, що в результаті термічної обробки флогопітового концентрату підвищується ступінь його гомогенізації – кількість фаз зменшується до трьох (флогопіт, кордієрит, діопсид) з переважним вмістом фази флогопіту (80 мас. %). Кристаліти зазначених фаз є нанорозмірними.

Встановлено, що під дією нітратної кислоти (рефлекс-метод) вміст фази флогопіту убиває до 15,7 мас. % та відбувається суттєва аморфізація ТС-Phl, яка посилюється при формуванні купрум-паладієвого каталізатора. В аморфній речовині виявляються кристалічні фази флогопіту, діопсиду, паргаситу та анортиту.

Встановлено, у складі каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/6H-TC-Phl-1}$ за рахунок сполук паладію(II) та купруму(II) додаткові фази не виявляються. Методом СЕМ доведено, що термічне спучення призведе до ушкодження окремих ламелей та появи нових агломератів у вигляді деформованих глобул. Після кислотного модифікування збільшується розшарування ламелей та утворюється глобулярні агломерати.

За результатами дослідження хімічного складу зразків ТС-Phl, 6H-TC-Phl-1 та $\text{Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}}$ встановлено, що в термічно-спученому зразку суттєво убиває вміст СаО, а в кислотно-модифікованому зразку майже в 10

разів знижується вміст Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , K_2O ; вміст SiO_2 зростає до 86 мас. %. У складі каталізатора за рахунок сполук K_2PdCl_4 і KBr підвищується вміст K_2O .

ІЧ-спектральні дослідження підтверджують аморфізацію кислотномодифікованих зразків $\bar{\text{X}}\text{H-TC-Phl-1}$, яка виявляється у зміні профіля смуги поглинання структурної групи Si-O : трансформація плеча при 1067 см^{-1} в окрему смугу поглинання при $1083\text{-}1090\text{ см}^{-1}$ в аморфній силіці.

Методом вимірювання рН водних суспензій встановлено, що в результаті термічного спучення змінюється природа поверхневих центрів, а саме на відміну від P-Phl в зразку TC-Phl домінують основні центри Льюїса TO^- ($\Delta\text{pH}_c > 0$). Знак суспензійного ефекту не змінюється у разі кислотномодифікованих зразків $\bar{\text{X}}\text{H-TC-Phl-1}$ ($\Delta\text{pH}_c > 0$), що вказує на наявність кислотних центрів Бренстеда (T-OH).

Серія каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{X}}\text{H-TC-Phl-1}$ ($\bar{\text{X}} = 1; 2; 3; 6; 8\text{ HNO}_3$ моль/л) тестована в реакції окиснення CO киснем повітря. Встановлено, що стаціонарне окиснення CO спостерігається вже за умови $\bar{\text{X}} \geq 1$ моль/л. Каталітична активність ($\eta_{\text{ст}}$, %) зростає у ряді носіїв: 3H-TC-Phl-1 (68) < 2H-TC-Phl-1 (86) < 3H-TC-Phl-1 (98) = 6H-TC-Phl-1 (98) < 8H-TC-Phl-1 (100).

Встановлено, що за умови спільної присутності Pd(II) і Cu(II) виявляють синергетичний ефект в реакції окиснення CO киснем. Максимуму каталітичної активності відповідає співвідношення $C_{\text{Pd(II)}} : C_{\text{Cu(II)}} = 1:2$.

Кінетичним методом за результатами десорбції Pd(II) і Cu(II) водою встановили, що 50% Cu(II) та 72% Pd(II) слабо зв'язані з поверхнею носія в каталізаторі $\text{Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1}$. Частка слабкозв'язаних Cu(II) і Pd(II) визначають активність каталізатора.

Отримана серія каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-}\tau$ ($\tau = 1, 24, 48, 72$ години), в яких носій довготривало обробляли нітратною кислотою при 20°C . ІЧ-спектри таких носіїв та каталізаторів на їх основі свідчать про аморфізацію флогопіту та утворення наносиліки. За результатами тестування каталізаторів встановлено, що їх активність в стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) змінюється

наступним чином у ряді носіїв: 3Н-ТС-Phl-1 (0) < 3Н-ТС-Phl-24 (35) < 3Н-ТС-Phl-48 (74) < 3Н-ТС-Phl-72 (97).

Вперше отримано та досліджено хімічно-спучений флогопіт (ХС-Phl) та його кислотно-модифіковані рефлакс-методом форми \bar{X} Н-ХС-Phl-1 (\bar{X} = 1; 2; 3; 6 моль/л). Встановлено, що активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-ХС-Phl-1 у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %) зростає зі збільшенням концентрації нітратної кислоти: 1Н-ХС-Phl-1 (30) < 2Н-ХС-Phl-1 (62) < 3Н-ХС-Phl-1 (84) < 6Н-ХС-Phl-1 (95).

За однакових умов кислотного модифікування спосіб спучення флогопіту впливає на активність каталізаторів. Встановлено, що активність каталізаторів на основі термічно-спученого флогопіту Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-ТС-Phl-1 вища за активність каталізаторів на основі хімічно-спученого флогопіту Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} Н-ХС-Phl-1.

Доведено, що пари води та діоксид сульфур є каталітичними отрутами, тому при використанні каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} треба передбачити в ЗІЗОД попередню очистку повітря від вказаних домішок.

РОЗДІЛ 5

**ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНОГО
ТА МОДИФІКОВАНОГО ФЛОГОПІТУ І КАТАЛІЗАТОРІВ Pd(II)-
Cu(II)/S̄ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ**

5.1. Динаміка адсорбції діоксиду сульфуру природним флогопітом

Аналіз літературних джерел (п. 1.12) показав, що флогопіт як адсорбент SO₂ не вивчався. Динаміка адсорбції та десорбції діоксиду сульфуру природним флогопітом представлена на рис. 5.1. Досліди виконувалися таким чином. Після закінчення процесу адсорбції в реактор направляли потік повітря з об'ємною витратою 1 л/хв при t = 18-20°C та моніторили C_{SO₂}^к на виході із реактора. З наведених даних видно, що природний флогопіт має досить низьку адсорбційну ємність щодо діоксиду сульфуру та не виявляє захисні властивості.

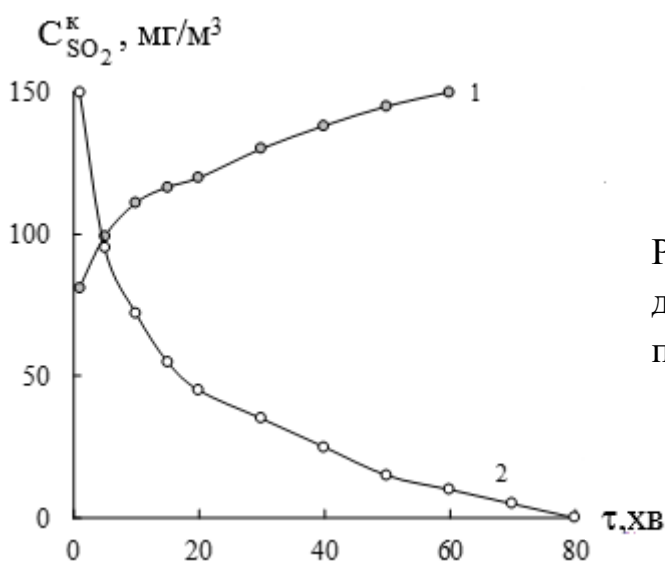


Рис. 5.1. Динаміка адсорбції (1) та десорбції (2) діоксиду сульфуру природним флогопітом

Десорбція SO₂ (крива 2) відбувається за умови низької температури, що свідчить про фізичний характер адсорбції. Оскільки П-PhI характеризується складною структурою, тривалість десорбції на 20 хв. більша ніж тривалість адсорбції, що вказує на внутрішньо-дифузійне гальмування процесу десорбції. Кількісні характеристики досліджень з адсорбції (1) – десорбції (2) діоксиду сульфуру узагальнено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Адсорбційно-десорбційні та захисні властивості природного флогопіту

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; d_3 = 0,75 \text{ мм}; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Зразок	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}}$, мг SO_2		ΔQ^* , мг
			адсорбція(1)	десорбція (2)	
П-Phl	-	-	0,92	0,76	0,16

$$*\Delta Q = Q_{\text{адс}} - Q_{\text{дес}}$$

Результати десорбційних вимірювань вказують на переважно фізичний характер адсорбції SO_2 , але деяка кількість SO_2 утримується флогопітом і величина ΔQ дорівнює 0,16 мг (табл. 5.1). Отримані дані можуть свідчити про те, що або частина SO_2 міцно зв'язується з поверхнею і при 20°C не десорбується, або в ході адсорбції в присутності кисню і води SO_2 повільно окиснюється до H_2SO_4 , яка блокує активні центри поверхні.

5.2. Динаміка адсорбції SO_2 хімічно-модифікованим флогопітом

На рис. 5.2 показані динамічні криві сорбції SO_2 флогопітом, модифікованим розчином NaOH (рис. 5.2 а) та ГМТА (рис. 5.2 б). Вміст NaOH та ГМТА варіювали від $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г (C_A). Видно, що усі кінетичні криві мають однаковий профіль, який суттєво відрізняється від профілю природного флогопіту (крива 1, рис. 5.2 а, б). Треба зауважити, що для всіх зразків, окрім композиції ГМТА/П-Phl при $C_{\text{ГМТА}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (крива 5, рис. 5.2 б), вже на першій хвилині вихідна концентрація діоксиду сульфуру перевищує гранично-припустиму концентрацію (10 мг/м^3). Досліди показали, що зі збільшенням C_{NaOH} і $C_{\text{ГМТА}}$ кількість поглиненого SO_2 ($Q_{\text{експ}}$) суттєво зростає (табл. 5.2). Профіль динамічної кривої змінюється тільки у разі ГМТА/П-Phl при $C_{\text{ГМТА}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (час захисної дії становить 10 хв) [29, 170].

Відомо, що форма знаходження ГМТА залежить від рН середовища. Так, при $\text{pH} > 8$ ГМТА перебуває переважно в молекулярній формі, при $\text{pH} = 7$ присутні рівні частки молекулярної та протонованої форм аміну [171].

Збільшити частку молекулярної форми ГМТА можна завдяки додаванню NaOH.

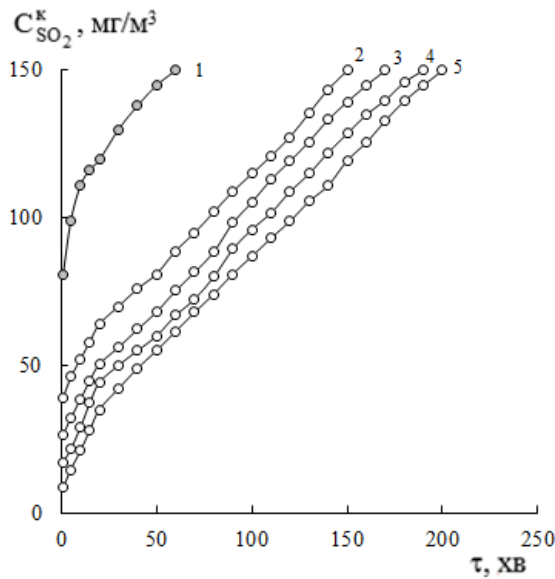


Рис. 5.2 а

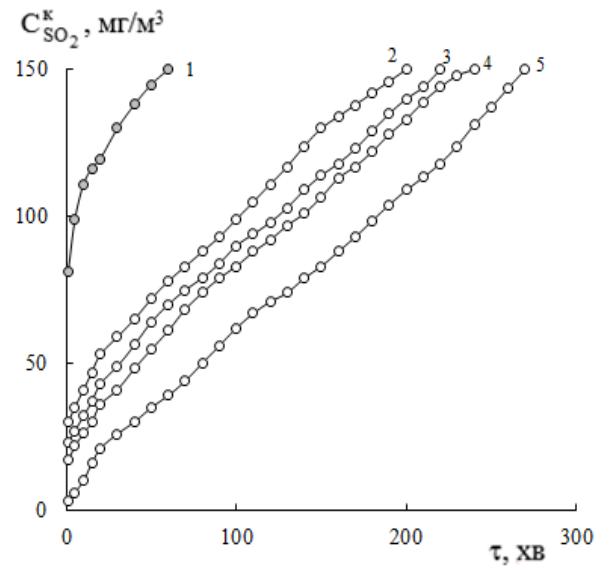


Рис. 5.2 б

Динаміка сорбції діоксиду сульфуру в присутності композицій NaOH/П-Phl (рис. 5.2 а) та ГМТА/П-Phl (рис. 5.2 б) при варіюванні $C_A \cdot 10^4$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4

$C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $m_k = 10$ г; $d_s = 0,75$ мм; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °С

На рис. 5.3 представлені динамічні криві поглинання SO₂ моно- і двокомпонентною композиціями, в яких носієм є природний флогопіт. Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl (крива 4) при $C_{NaOH} = C_{ГМТА} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г з'являється ділянка, на якій відбувається повне поглинання діоксиду сульфуру ($\tau_0 = 60$ хв), а кількість адсорбованого SO₂ набагато більша ніж у випадку монокомпонентних композицій (NaOH/П-Phl і ГМТА/П-Phl) з такою ж концентрацією компонентів (табл. 5.3).

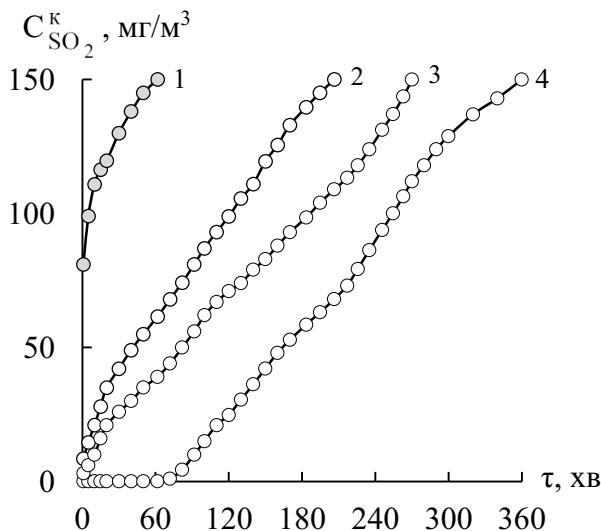


Рис. 5.3. Динаміка сорбції діоксиду сульфуру у присутності композицій: 1 – П-Phl; 2 – NaOH/П-Phl; 3 – ГМТА/П-Phl; 4 – NaOH+ГМТА/П-Phl

$C_{NaOH} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{ГМТА} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{NaOH+ГМТА} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г

Таблиця 5.2

Вплив концентрації NaOH і ГМТА на захисні та сорбційні параметри композицій А/П-Phl (А – NaOH або ГМТА)

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$C_A \cdot 10^4$, моль/г	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}}$	
			$\cdot 10^4$, моль SO_2	мг SO_2
Композиція NaOH/П-Phl				
0	-	-	0,14	0,92
1,0	-	-	1,05	6,69
2,0	-	-	1,31	8,41
3,0	-	-	1,56	9,97
4,0	-	-	1,78	11,37
Композиція ГМТА/П-Phl				
0	-	-	0,14	0,92
1,0	-	-	1,66	10,65
2,0	-	-	1,78	11,38
3,0	-	-	2,00	12,83
4,0	-	10	2,84	18,17

Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl з урахуванням $\tau_{\text{ГПК}}$ нами розрахований коефіцієнт синергізму K_s , як відношення значення $\tau_{\text{ГПК}}$ для двокомпонентної композиції до суми цих показників для відповідних монокомпонентних композицій. Так, за умови сумісної дії у складі композицій NaOH-ГМТА/П-Phl спостерігається синергетичний ефект ($K_s = 9$), який супроводжується збільшенням $\tau_{\text{ГПК}}$ та $Q_{\text{експ}}$ (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Захисні, сорбційні параметри сорбції SO_2 у присутності моно- та двокомпонентної композицій на основі природного флогопіту

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{ГМТА}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{\text{NaOH}} + C_{\text{ГМТА}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, моль SO_2	K_s
П-Phl	-	-	0,14	-
NaOH/П-Phl	-	-	1,78	-
ГМТА/П-Phl	-	10	2,84	-
NaOH-ГМТА/П-Phl	60	90	4,66	9

Отже, виявлено, що однокомпонентні композиції на основі NaOH і ГМТА, закріплені на природному флогопіті поглинають діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії при співвідношенні NaOH:ГМТА = 1:1 спостерігається синергетичний ефект, який проявляється у збільшенні часу захисної дії та адсорбційної ємності композицій.

5.3. Хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості природного флогопіту, модифікованого кислотою та сполуками Pd(II) і Cu(II)

На рис. 5.4 показані динамічні криві ($C_{SO_2}^K - \tau$) поглинання SO_2 зразками природного та кислотного-модифікованого флогопіту. Видно, що тільки зразки 6Н-Phl-1 та 8Н-Phl-1 (криві 7, 8) виявляють слабкі захисні властивості; $\tau_{ГПК}$ для них відповідно дорівнює 1 та 3 хвилини (табл. 5.4).

Незважаючи на те, що застосування природних сорбентів, у тому числі й флогопіту, для очистки повітря від SO_2 , вважається перспективним, однак через їх низьку поглинальну здатність актуальним є питання модифікування флогопіту іонами перехідних металів, що можуть виконувати роль каталізатора в реакції окиснення SO_2 киснем у присутності пари води:

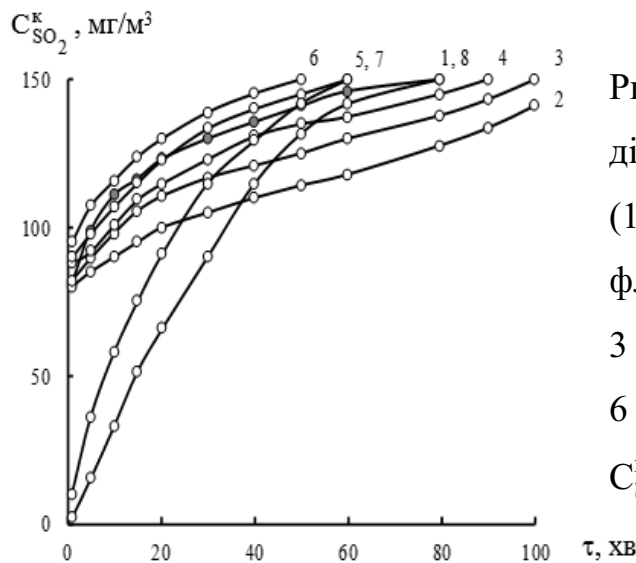
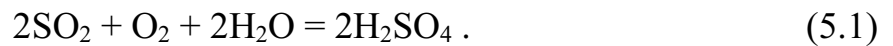


Рис. 5.4. Динамічні криві поглинання діоксиду сульфуру зразками природного (1) і кислотного-модифікованого (2-8) флогопіту: 1 – П-Phl; 2 – 0,25Н-Phl-1; 3 – 0,5Н-Phl-1; 4 – 1Н-Phl-1; 5 – 3Н-Phl-1; 6 – 4Н-Phl-1; 7 – 6Н-Phl-1; 8 – 8Н-Phl-1
 $C_{SO_2}^П = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 5.4

Захисні та сорбційні параметри поглинання діоксиду сульфуру зразкам

II-PhI і $\bar{X}H$ -PhI-1

$$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m_k = 10 \text{ г}$$

Адсорбент	h, см	τ_{ef} , с	τ_0 , хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ}$		
					$\cdot 10^4$, моль SO_2	мг SO_2	
II-PhI	2,0	0,48	-	-	0,14	0,92	
0,25H-PhI-1	2,1	0,50			0,47	3,01	
0,5H-PhI-1	2,1	0,50			0,32	2,05	
1H-PhI-1	2,2	0,52			0,23	1,46	
3H-PhI-1	2,2	0,52			0,14	0,89	
4H-PhI-1	2,3	0,55			0,09	0,60	
6H-PhI-1	3,2	0,76			1	0,29	1,87
8H-PhI-1	3,3	0,79			3	0,44	2,79

На рис. 5.5 представлені кінетичні криві в координатах ($C_{SO_2}^k - \tau$), що демонструють перебіг реакції SO_2 з киснем повітря в присутності композицій $Cu(II)-Pd(II)/\bar{S}$ ($\bar{S} = II-PhI, \bar{X}H-PhI-1$). В табл. 5.5 узагальнені параметри, що характеризують реакцію (5.1). Видно, що на кривих 1-5 відсутні ділянки, які характеризуються показником τ_0 , але час захисної дії $\tau_{ГПК}$ складає до 10 хв. Процес окиснення діоксиду сульфуру значно покращується у разі нанесення $Cu(II)$ та $Pd(II)$ на носії 4H-PhI-1, 6H-PhI-1 і 8H-PhI-1.

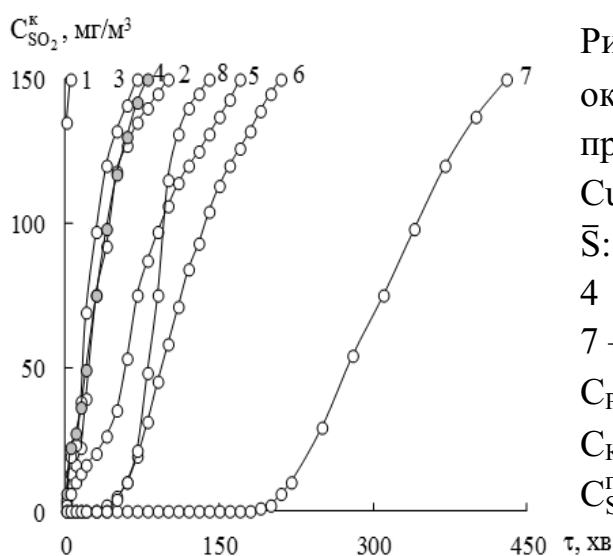


Рис. 5.5. Зміна $C_{SO_2}^k$ у часі в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

\bar{S} : 1 – II-PhI; 2 – 0,25H-PhI-1; 3 – 0,5H-PhI-1; 4 – 1H-PhI-1; 5 – 3H-PhI-1; 6 – 4H-PhI-1; 7 – 6H-PhI-1; 8 – 8H-PhI-1

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г;
 $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$; $m = 10 \text{ г}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$

Таблиця 5.5

**Параметри окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності
композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-Phl-1**

$$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; m_k = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с};$$

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

Носій	h, см	τ_{ef} , с	τ_0 , хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ}$		n
					$\cdot 10^4$, моль SO_2	мг SO_2	
П-Phl	2,0	0,48	-	-	0,14	0,92	0,05
0,25H-Phl-1	2,1	0,50		4	0,64	4,06	0,23
0,5H-Phl-1	2,1	0,50		3	0,43	2,77	0,16
1H-Phl-1	2,2	0,52		2	0,56	3,58	0,21
3H-Phl-1	2,2	0,52		10	1,60	10,26	0,59
4H-Phl-1	2,3	0,55	30	60	2,52	16,13	0,93
6H-Phl-1	3,2	0,76	180	220	6,61	42,31	4,90
8H-Phl-1	3,3	0,79	40	60	1,83	11,71	0,67

Найкращі захисні (τ_0 і $\tau_{ГПК}$) та сорбційні ($Q_{експ}$) параметри реакції демонструє композиція Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1. Кінетичні криві 6, 7, 8 є типовими для хемосорбційно-каталітичних процесів. Нами розраховано стехіометричний коефіцієнт n по Pd(II). Видно, що тільки у разі зразка Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1 $n > 1$. Це свідчить про те, що поряд з хемосорбцією SO_2 відбувається його окиснення до сульфатної кислоти. Доказом цього є позитивна реакція з хлоридом барію на SO_4^{2-} -іон у водній витяжці зразків після поглинання SO_2 та ІЧ-спектр осаду $BaSO_4$. Виявляються смуги поглинання: $\nu_1 = 983$; $\nu_2 = 1199, 1108, 1072$; $\nu_3 = 640, 609 \text{ см}^{-1}$, які співпадають з довідковими даними [172].

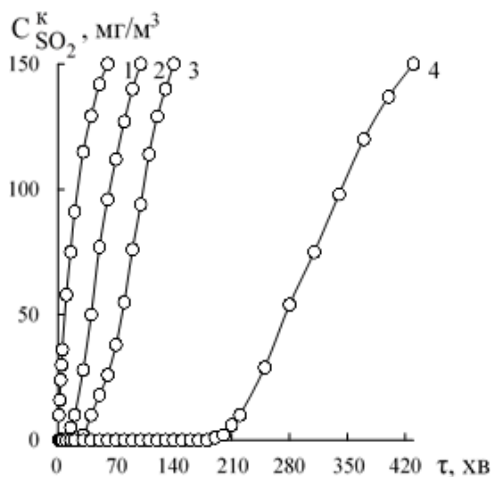


Рис. 5.6. Залежність кінцевої концентрації SO_2 від часу τ в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності композицій:
1 – 6H-Phl-1; 2 – Pd(II)-KBr/6H-Phl-1; 3 – Cu(II)-KBr/6H-Phl-1; 4 – Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-Phl-1
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$

Таблиця 5.6

Параметри реакції окиснення SO₂ киснем в присутності моно- та біметальної композицій на основі 6Н-Phl-1

$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $m_k = 10 \text{ г}$; $h = 3,2 \text{ см}$; $\tau_{\text{эф}} = 0,76 \text{ с}$

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

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, МОЛЬ SO ₂	q , МГ	K_s	n						
6Н-Phl-1	-	1	0,29	1,87	-	-						
Pd(II)-KBr/6Н-Phl-1	10	20	0,99	6,30	-	-						
Cu(II)-KBr/6Н-Phl-1	20	1,81	11,59	-	-	Pd(II)-Cu(II)-KBr/6Н-Phl-1	180	220	6,61	42,31	3,7	4,9
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6Н-Phl-1	180	220	6,61	42,31	3,7	4,9						

Із представлених даних видно, що паладій(II) і купрум(II) спільно викликають синергетичний ефект, для якого $K_s = 3,7$.

Досліджено адсорбційні властивості зразків 8Н-Phl-τ, отриманих за умови 20°C (рис 5.7) та Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl-τ (рис. 5.8). Аналіз цих даних представлено в табл. 5.7.

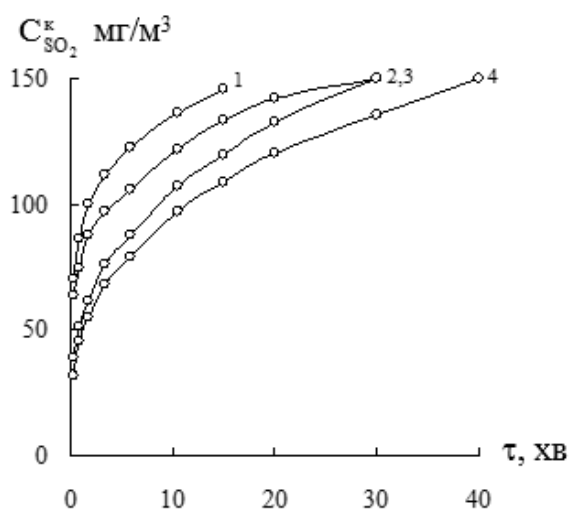


Рис. 5.7. Динамічні криві адсорбції SO₂ зразками, модифікованими нітратною кислотою за умови 20°C

1 – 8Н-Phl-1; 2 – 8Н-Phl-24; 3 – 8Н-Phl-48; 4 – 8Н-Phl-72

$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$

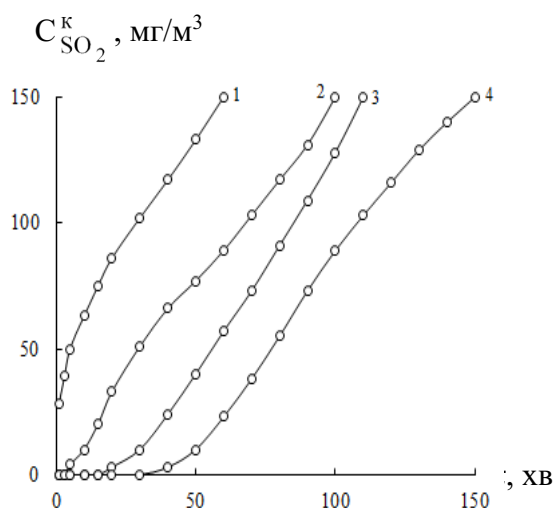


Рис. 5.8. Залежність кінцевої концентрації SO₂ від часу τ в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}

\bar{S} : 1 – 8Н-Phl-1; 2 – 8Н-Phl-24; 3 – 8Н-Phl-48; 4 – 8Н-Phl-72

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$; $C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$

Таблиця 5.7

Вплив тривалості кислотної обробки флогопіту на захисні, сорбційні та стехіометричні параметри композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}

$$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m_k = 10 \text{ г}$$

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

Носій \bar{S}	h, см	$\tau_{\text{эф.}}$ с	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, моль SO ₂	q, мг/г	n
\bar{S} : 8Н-Phl-τ							
8Н-Phl-1	3,3	0,79	-	-	0,03	0,19	-
8Н-Phl-24					0,06	0,41	-
8Н-Phl-48					0,10	0,64	-
8Н-Phl-72					0,15	0,93	-
Композиція Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}							
8Н-Phl-1	3,3	0,79	-	-	0,34	2,17	0,25
8Н-Phl-24			3	10	0,95	6,08	0,7
8Н-Phl-48			15	30	1,37	8,79	1,0
8Н-Phl-72			30	50	1,92	12,31	1,4

Видно, що закріплені сполуки Pd(II) і Cu(II) значно покращують захисні, адсорбційні та стехіометричні параметри. Зростання параметра n вказує на каталітичне окиснення SO₂ киснем, але за таких умов стаціонарний режим не досягнуто.

5.4. Хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості термічно-спученого флогопіту, модифікованого кислотою та сполуками Pd(II) і Cu(II)

Термічно-спучений флогопіт (ТС-Phl) та його кислотно-модифіковані форми \bar{X} Н-ТС-Phl-1 (\bar{X} = 1; 2; 3; 6 моль/л) мають низьку адсорбційну ємність по відношенню до SO₂. За попередніми результатами (рис. 5.6, табл. 5.6) сполуки Pd(II) і Cu(II), закріплені на носіях \bar{X} Н-Phl-1, виявили синергетичний ефект. В цій частині розділу досліджено можливості прояву синергізму Pd(II) і Cu(II) у разі носіїв \bar{X} Н-ТС-Phl-1.

Композиція Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{X} Н-ТС-Phl-1. На рис. 5.9 а-г представлені кінетичні криві $C_{SO_2}^k$ - τ окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності

монометальних композицій Cu(II)-KBr/ \bar{S} (1), Pd(II)-KBr/ \bar{S} (2) та біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{S} (3), в яких носієм виступають зразки термічно-спученого флогопіту, модифікованого нітратною кислотою при концентрації \bar{X} , моль/л = 1,0 (а), 2,0 (б), 3,0 (в), 6,0 (г). Профілі кінетичних кривих аналогічні тим, що показані на рис. 5.6. Аналіз отриманих результатів (табл. 5.8) приводить до наступних висновків.

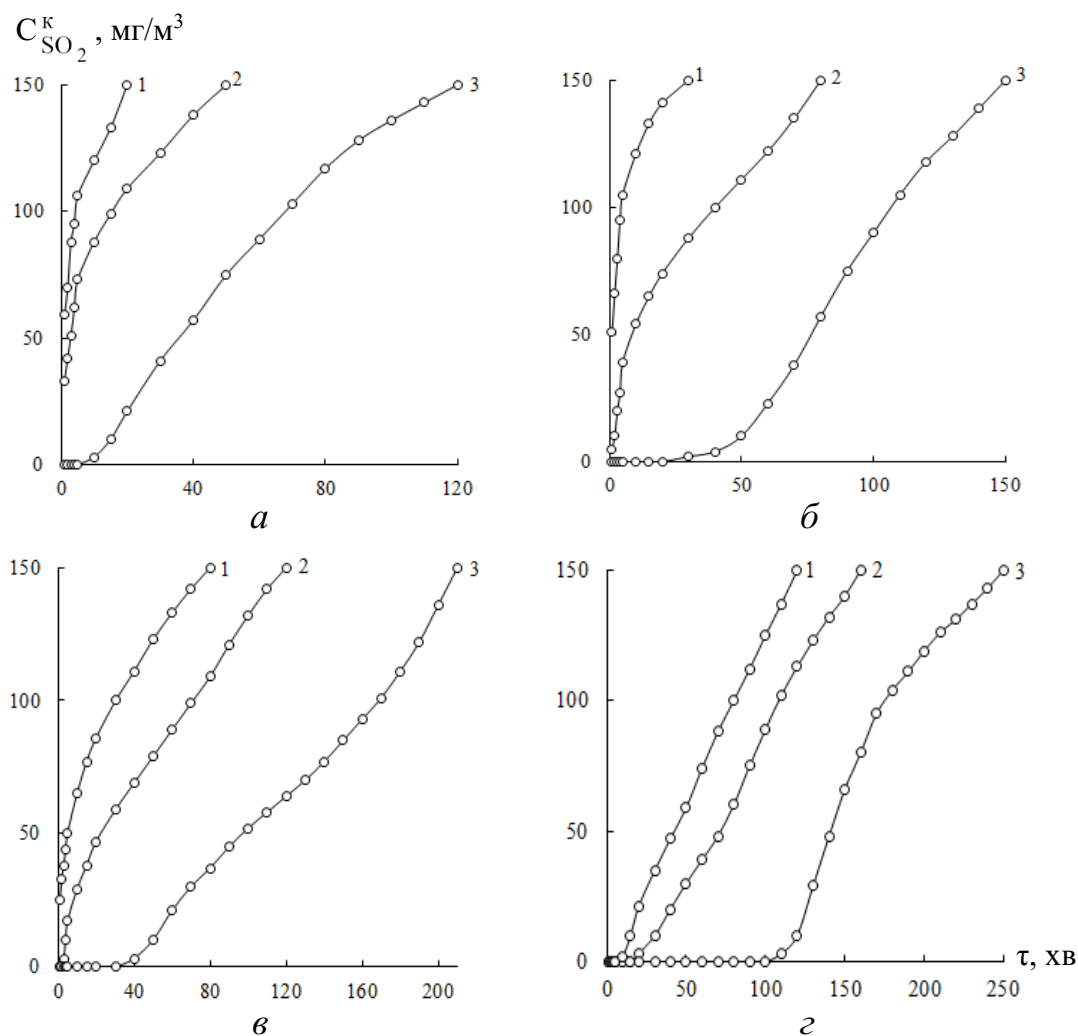


Рис. 5.9. Зміна $C_{SO_2}^k$ у часі при окисненні SO_2 киснем в присутності монометальних Cu(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1 (1), Pd(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1 (2) і біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1 (3), закріплених на зразках кислотно-модифікованого термічно-спученого флогопіту:

\bar{X} H-TC-Phl-1: а – 1H-TC-Phl-1; б – 2H-TC-Phl-1; в – 3H-TC-Phl-1; г – 6H-TC-Phl-1

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $t = 20$ °C

Монометальні композиції M(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1, M(II) = Cu(II), Pd(II) закріплені на кислотно-модифікованих зразках спученого флогопіту, крім 6H-TC-Phl-1, не виявляють захисні властивості щодо діоксиду сульфуру. Біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/ \bar{X} H-TC-Phl-1 демонструють вищу активність в реакції, що супроводжується зростанням параметрів τ_0 , $\tau_{ГПК}$, $Q_{експ}$. У всіх випадках сумісна присутність Pd(II) і Cu(II) викликає синергетичний ефект ($K_s > 1$). Константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування носія та співвідношення показників $\tau_{ГПК}$ для біметальної та монометальних композицій. Для біметальних композицій визначили стехіометричний коефіцієнт по паладію(II), який зростає від 0,8 до 2,7, що вказує на посилення каталітичного окиснення SO₂ киснем.

Таблиця 5.8

Параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі кислотно-модифікованого термічно-спученого флогопіту

$$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; m_k = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с}; C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5};$$

$$C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ} \cdot 10^4$, моль SO ₂	K_s	n
Носій 1H-TC-Phl-1					
Pd(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,05	-	
Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	-	-	0,20	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/1H-TC-Phl-1	5	15	1,04	15	0,8
Носій 2H-TC-Phl-1					
Pd(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	-	0,05	-	
Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	-	2	0,51	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/2H-TC-Phl-1	20	50	1,91	25	1,4
Носій 3H-TC-Phl-1					
Pd(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	-	-	0,39	-	
Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	2	4	0,97	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/3H-TC-Phl-1	30	50	2,80	12,5	2,0
Носій 6H-TC-Phl-1					
Pd(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	5	15	1,21	-	
Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	15	30	1,84	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-Phl-1	100	120	3,61	2,7	2,7

В табл. 5.9 зіставлені характеристики композицій на основі природного та модифікованого різними способами флогопіту в реакції з діоксидом сульфуру.

Таблиця 5.9

Вплив способу модифікування природного флогопіту на параметри хемосорбційно-каталітичної взаємодії з діоксидом сульфуру в присутності кисню та пари води

№ з.п	Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ} \cdot 10^4$, моль SO_2	n	K_s	Джерело
1	П-Phl	0	0	0,14	-	-	табл. 5.2
2	NaOH/П-Phl	0	0	1,78	-	-	табл. 5.2
3	ГМТА/П-Phl	0	10	2,84	-	-	табл. 5.2
4	NaOH-ГМТА/П-Phl	60	90	4,66	-	9	табл. 5.3
5	6Н-Phl-1	0	1	0,29	-	-	табл. 5.4
6	Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1	180	220	6,61	4,9	3,7	табл. 5.6
7	Pd(II)-Cu(II)/8Н-Phl-72	30	50	1,92	1,4	-	табл. 5.7
8	Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1	100	120	3,61	2,7	2,7	табл. 5.8

Аналіз результатів приводить до наступних висновків. Синергетичний ефект в двокомпонентних композиціях 4, 6-8 призводить до суттєвого зростання часу захисної дії ($\tau_{ГПК}$) та кількості поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{експ}$). Спосіб попередньої модифікації природного флогопіту у разі біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} впливає на захисні та стехіометричні показники ($Q_{експ}$, n). За однакових умов кислотного модифікування (6М HNO_3 , рефлекс-метод) композиція Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1 більш активна, ніж композиція на основі термічно-спученого флогопіту Pd(II)-Cu(II)/6Н-ТС-Phl-1. Для композицій (6-8) стехіометричний коефіцієнт $n > 1$, що вказує на їх хемосорбційно-каталітичні властивості в реакції з діоксидом сульфуру в присутності кисню та пари води.

Висновки до розділу 5

Вперше досліджено динаміку адсорбції-десорбції SO_2 природним флогопітом. Встановлено, що за умови низької температури адсорбційна ємність П-Phl дуже низька (0,092 мг/г); відсутні захисні властивості; адсорбція має переважно фізичний характер.

Встановлено, що модифікований розчинами NaOH і ГМТА флогопіт значно підвищує адсорбційну ємність ($Q_{\text{експ}}$) відносно SO_2 . Величина $Q_{\text{експ}}$ зростає в 10 разів при варіюванні вмісту NaOH від $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г у складі композиції NaOH/П-Phl та в 20 разів при варіюванні вмісту ГМТА від $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/г у складі композиції ГМТА/П-Phl. В двокомпонентній композиції NaOH-ГМТА/П-Phl вперше встановлено синергетичний ефект із константою синергізму $K_s = 9$, який супроводжується збільшенням у 9 разів часу захисної дії та майже у 40 разів величини адсорбції SO_2 .

Досліджено хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості природного флогопіту, модифікованого нітратною кислотою рефлекс-методом $\bar{X}\text{H-Phl-1}$ ($\bar{X} = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$ моль/л) та за умови довготривалого контакту при 20°C ($8\text{H-Phl-}\tau$ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години)), а також сполуками Pd(II) і Cu(II).

Кислотно-модифіковані різними способами зразки флогопіту виявляють низьку адсорбційну ємність та відсутність захисних властивостей. Ці параметри значно покращуються у разі однокомпонентних Cu(II) або Pd(II)-композицій та двокомпонентних Pd(II)-Cu(II)-композицій. Для двокомпонентних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 6\text{H-Phl-1}; 8\text{H-Phl-72}$) виявлено максимальний синергетичний ефект, який призводить до зростання параметрів $\tau_{\text{ГПК}}$, $Q_{\text{експ}}$, та стехіометричного коефіцієнту n . За умови $n > 1$ відбувається каталітичне окиснення SO_2 киснем, але без встановлення стаціонарного режиму.

Досліджено хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості термічно-спученого флогопіту, модифікованого рефлекс-методом нітратною кислотою

(\bar{X} H-TC-Phl-1; $\bar{X} = 1; 2; 3; 6$ моль/л) та сполуками паладію(II) і купруму(II) (Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S}).

Встановлено, що зразки TC-Phl і \bar{X} H-TC-Phl-1 мають низьку адсорбційну ємність та не виявляють захисні властивості відносно SO₂. Адсорбційна ємність (Q_{експ}) підвищується у разі монометальних композицій М(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 (М(II) = Pd(II), Cu(II)). Для біметальних композицій Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 параметри $\tau_{ГПК}$ та Q_{експ} суттєво зростають в ряду носіїв 1H-TC-Phl-1 < 2H-TC-Phl-1 < 3H-TC-Phl-1 < 6H-TC-Phl-1 (I).

Біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 виявили синергетичий ефект; константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування TC-Phl і співвідношення показників $\tau_{ГПК}$ для біметальної та монометальних композицій. Стехіометричний коефіцієнт n, визначений по паладію(II), зростає у ряді (I) від 0,8 до 2,7, що свідчить про каталітичне окиснення SO₂ киснем.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язані актуальні теоретичні та практичні задачі, які стосуються системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові трансформації й фізико-хімічні властивості природного та спученого флогопіту, а також на каталітичну активність закріплених сполук Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру атмосферним киснем; оптимізовані склад та умови використання нових наноматеріалів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від монооксиду карбону в присутності пари води та діоксиду сульфуру.

1. Методом РФА встановлено, що природний флогопітовий концентрат є поліфазовим матеріалом із переважним вмістом флогопіту (Phl) та діопсиду (Di) й тремоліту (Tr). Вміст флогопіту зростає в результаті високотемпературного модифікування нітратною кислотою (максимально до 70%) та термічного спучення (ТС-Phl) природного флогопіту (максимально до 80%). У разі низькотемпературної (20°C) довготриватої ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) дії нітратної кислоти вміст фази флогопіту в природному та термічно-спученому зразках регулярно убиває з паралельним зростанням фази клінохлору до 35,9 %. Кристаліти визначених фаз є нанорозмірними.

2. Доведено, що в результаті руйнування алюмосилікатного каркасу, незалежно від природи вихідного флогопіту (П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl) та способу кислотного модифікування, відбувається формування наносиліки, яка виступає носієм сполук паладію(II) та купрум(II).

3. На основі вихідних зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl та їх кислотномодифікованих форм $\bar{X}H\text{-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-ТС-Phl-}\tau$, $\bar{X}H\text{-ХС-Phl-}\tau$ методом просочування в одну стадію по вологоємності отримано серії каталізаторів окиснення монооксиду карбону, базовими компонентами яких є K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr та носій (\bar{S}) – Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} . Доведено, що у складі каталізаторів не виявляються додаткові фази, а саме солі паладію(II), купрум(II), оксидні форми (PdO, CuO, Cu₂O) та відновлені метали (Pd⁰, Cu⁰).

Каталітичні компоненти добре гомогенізовані. Методом десорбції Pd(II) та Cu(II) із модельних зразків каталізаторів доведено, що на кислотномодифікованих носіях 70% паладію(II) і 50% купруму(II) утворюють з поверхнею носія слабкі зв'язки.

4. Встановлено, що незалежно від методу кислотного модифікування П-Phl і ТС-Phl (рефлакс-метод або низькотемпературна довготривала обробка), дія нітратної кислоти є аналогічною та відбувається: 1) зміна фазового складу, співвідношення фаз і кристалічності зразків; 2) розшарування ламелей, яке супроводжується збільшенням об'єму зразка; 3) вилуговування алюмінію, магнію й феруму за механізмом «краєвої» атаки; 4) зміна кислотно-основних властивостей поверхні зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl.

5. Методом вимірювання рН водних суспензій вихідних зразків (П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl) та їх кислотномодифікованих форм встановлено зміну знака суспензійного ефекту (ΔpH_c): i) для П-Phl $\Delta pH_c < 0$, що вказує на наявність кислотних центрів Льюїса (T^+); ii) для ТС-Phl і ХС-Phl $\Delta pH_c > 0$, що вказує на домінування основних центрів Льюїса (TO^-); iii) для кислотномодифікованих різних форм флогопіту $\Delta pH_c > 0$, що вказує на наявність кислотних центрів Бренстеда ($T-OH$) та гомогенізацію кислотно-основних властивостей поверхні.

6. За результатами тестування каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} в реакції окиснення СО киснем встановлено, що за умови однакового вмісту базових компонентів активність каталізаторів в стаціонарному режимі суттєво залежить від вихідних прекурсорів флогопіту та умов їх кислотного модифікування. Для серії Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}H$ -Phl-1 стаціонарне окиснення СО спостерігається тільки за умови $\bar{X} \geq 3$ моль/л. Каталітична активність ($\eta_{ст}$, %) зростає у ряді носіїв: 3H-Phl-1 (53) < 4H-Phl-1 (80) < 6H-Phl-1 (91) < 8H-Phl-1 (95). Для серії Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ (носії отримані рефлакс-методом) каталітична активність змінюється у ряді: 8H-Phl-0,5 (92) < 8H-Phl-1 (95) <

8H-Phl-3 (99) = 8H-Phl-4 (99). Для серії Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl- τ ($\tau = 1; 24; 48; 72$ годин; $t = 20^\circ\text{C}$) каталітична активність змінюється у ряді: 8H-Phl-1 (26) < 8H-Phl-24 (71) < 8H-Phl-48 (90) < 8H-Phl-72 (97).

Для серії каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-TC-Phl-1 (носії отримано рефлакс-методом) каталітична активність ($\eta_{\text{ст}}$, %) зростає у ряді носіїв: 1H-TC-Phl-1 (68) < 2H-TC-Phl-1 (86) < 3H-TC-Phl-1 (98) = 6H-TC-Phl-1 (98) < 8H-TC-Phl-1 (100). Для серії каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl- τ ($\tau = 1, 24, 48, 72$ години), активність в стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) змінюється наступним чином у ряді носіїв: 3H-TC-Phl-1 (0) < 3H-TC-Phl-24 (35) < 3H-TC-Phl-48 (74) < 3H-TC-Phl-72 (97).

Активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{X} H-XC-Phl-1 (носії отримано рефлакс-методом) у стаціонарному режимі ($\eta_{\text{ст}}$, %) зростає зі збільшенням концентрації нітратної кислоти: 1H-XC-Phl-1(30) < 2H-XC-Phl-1(62) < 3H-XC-Phl-1(84) < 6H-XC-Phl-1(95).

За умови високотемпературного кислотного модифікування 3M HNO₃ активність каталізаторів зростає у такій послідовності: Pd(II)-Cu(II)/3H-Phl-1 (53) < Pd(II)-Cu(II)/3H-XC-Phl-1 (84) < Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-1 (98).

За умови низькотемпературного (20°C) довготривалого (72 години) кислотного модифікування TC-Phl і \bar{X} H-TC-Phl максимальна активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/3H-TC-Phl-72 (97) = Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-72 (98) досягається за різної концентрації кислоти.

7. Встановлено, що біметальні композиції Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = 6\text{H-Phl-1}; 8\text{H-Phl-72}; \bar{X}\text{H-TC-Phl-1}$) виявили синергетичний ефект в реакції з діоксидом сульфуру в присутності пари води та атмосферного кисню. Константа синергізму залежить від умов кислотного модифікування П-Phl і TC-Phl та співвідношення показників $\tau_{\text{ГПК}}$ для біметальної та монометальних композицій. Стехіометричний коефіцієнт n , визначений по паладію(II), зростає від 0,8 до 4,9, що свідчить про каталітичне окиснення SO₂ киснем.

8. Визначена серія високоактивних нанокаталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , які забезпечують стабільну очистку повітря від монооксиду карбону та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Список літератури

1. Rakitskaya, T.L., Ennan, A.A., & Volkova, V.YA. (2005). Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. Odesa: Ecology, 191 с.
2. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.A., Truba, A.S, & Ennan, A.A. (2022). Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment. *Handbook of Research on Water Sciences and Society*, 2, 469-499. DOI: <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
3. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. O., & Ennan, A. A. (2020). Концептуальні основи розробки низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону киснем повітря. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 25(4(76)), 6–23. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
4. Kiose, T.A., Rakitskaya, T.L., Ennan A.A.A., & Popruha, Yu.I. (2022). Nanocatalysts for carbon monoxide oxidation based on the acid modified polyphase aluminosilicate support and contained palladium(II) and copper(II) salts. *Acta Physica Polonica A*, 141(4), 286-292. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.286>
5. Shen, Y., Lu, G., Guo, Y., Wang, Y., Guo, Y., Gong, X. (2011). Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 175, 558-567. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.042>
6. Shen, Y., Guo, Y., Wang, L., Wang, Y., Guo, Y., Gong, X., & Lu, G. (2011). The stability and deactivation of Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catalysis Science & Technology*, 1(7), 1202-1207. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CY00146A>
7. Park, E. D., & Lee, J. S. (2000). Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 193(1), 5-15. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
8. Wang, L., Zhou, Y., Liu, Q., Guo, Y., & Lu, G. (2010). Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Catalysis Today*, 153(3-4), 184-188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
9. Radkevich, V. Z., Sen'ko, T. L., Khaminets, S. G., Wilson, K., & Egiazarov, Y. G. (2008). Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 49, 545-551. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0023158408040149>
10. Radkevich, V. Z., Wilson, K., Khaminets, S. G., & Sen'ko, T. L. (2014). Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of

- carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and catalysis*, 55, 252-267. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
11. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.A., Vasylechko, V.O., Volkova, V.Y., & Gryshchouk, G.V. (2011). 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*, (4, № 3-4), 213-218.
 12. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. A., Ennan, A. A., Golubchik, K. O., Oleksenko, L. P., & Gerasiova, V. G. (2016). 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 A*, 90, 1120-1127. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416060182>
 13. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. A., Golubchik, K. O., Ennan, A. A., & Volkova, V. Y. (2017). Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium–copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen. *Chemistry Central Journal*, 11, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
 14. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. A., Zryutina, A. M., Gladyshevskii, R. E., Truba, A. S., Vasylechko, V. O., ... & Volkova, V. Y. (2013). Solid-state catalysts based on bentonites and Pd (II) Cu (II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena*, 200, 299-304. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.299>
 15. Rakitskaya, T., Dzhyga, G., Kiose, T., & Volkova, V. (2020). Natural nanobentonites as supports in palladium (II)–copper (II) catalysts for carbon monoxide oxidation with air oxygen. In *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications: Selected Proceedings of the 7th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2019), 27–30 August 2019, Lviv, Ukraine* (pp. 141-157). Springer International Publishing. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_11
 16. Wang, Y., Shi, J., Wu, R., Li, X., & Zhao, Y. (2016). Room-temperature CO oxidation over calcined Pd–Cu/palygorskite catalysts. *Applied Clay Science*, 119, 126-131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.034>
 17. Nazar, A., Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by atmospheric

- oxygen. *Chemistry Journal of Moldova*, 17(1), 47-55.
DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
18. CrystalMaker. Crystal Structure Report. S090-Diopsid [Online] Available at: www.crystallmaker.com (date of access: 01.11.2023).
 19. Kong, M., Vogt, T., & Lee, Y. (2018). High-pressure synchrotron X-ray diffraction study of tremolite and actinolite in various fluids. *Current Applied Physics*, 18(11), 1218-1224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.05.018>
 20. Bailey, S.W. (1980). Structure of layer silicates. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. 1-125.
DOI: <https://doi.org/10.1180/mono-5.1>
 21. Chheda, T. D., Mookherjee, M., Mainprice, D., Dos Santos, A. M., Molaison, J. J., Chantel, J., ... & Bassett, W. A. (2014). Structure and elasticity of phlogopite under compression: Geophysical implications. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 233, 1-12.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2014.05.004>
 22. Spinnler, G. E., Self, P. G., Iijima, S., & Buseck, P. R. (1984). Stacking disorder in clinochlore chlorite. *American Mineralogist*, 69(3-4), 252-263.
 23. Wu, H., Qiang, S., Fan, Q., Zhao, X., Liu, P., Li, P., ... & Wu, W. (2018). Exploring the relationship between Th (IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite. *Applied Clay Science*, 152, 295-302.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.026>
 24. Jang, S. C., Kim, G. Y., Hong, S. B., Yang, H. M., Lee, K. W., Moon, J. K., ... & Roh, C. (2015). Magnetic composites as an effective technology for removal of radioactive cesium. *International journal of environmental science and technology*, 12, 3695-3700. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0853-7>
 25. Yamamoto, T., Fujimura, T., Shimada, T., & Takagi, S. (2014). Preparation of modified mica as an effective adsorbent to remove Cs⁺ from water. *Chemistry Letters*, 43(6), 860-861. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.140089>
 26. Tamura, K., Kogure, T., Watanabe, Y., Nagai, C., & Yamada, H. (2014). Uptake of cesium and strontium ions by artificially altered phlogopite. *Environmental science & technology*, 48(10), 5808-5815.
DOI: <https://doi.org/10.1021/es4052654>
 27. Godimchuk, A.Yu., & Ilyin, A.P. (2004). Study of sorption processes on natural minerals and their thermally modified forms. *Chemistry and water technology*, 26(4), 287-298.
 28. Gholinejad, M., Oftadeh, E., Shojafar, M., Sansano, J.M., & Lipshutz, B.H. (2019). Synergistic effects of ppm levels of palladium on natural clinochlore

- for reduction of nitroarenes. *ChemSusChem*, 12(18), 4240-4248. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201901535>
29. Кіосе, Т. О., Назар, А. П., & Раскола, Л. А. (2023). Хемосорбційні композиції на основі флогопіту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(1(84)), 35–44. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277057](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277057)
 30. Rakitskaya, T. L., Kiose, T. O., & Nazar, A. P. (2023). Effects of synergism in redox reactions of Pd(II)-Cu(II) complexes fixed on aluminosilicate matrices of different structures. XV International conference on *Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV)*, September 25-27: abstract book – Lviv, 2023. – 83.
 31. Üçgül, E., & Girgin, İ. (2002). Chemical exfoliation characteristics of Karakoc phlogopite in hydrogen peroxide solution. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(3), 431-440.
 32. Chekanova, Yu. V. (2015). *New components of welding materials using raw materials from the Kola Peninsula: conditioning, synthesis and interaction* (Doctoral dissertation, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Miner. raw materials I.V. Tananaeva Col. scientific center of the RASciences) : Dis. ... technical candidate sciences: 05.16.02. Apatity, 2015. 157 с.
 33. da Silva, A.D.A., Sampaio, J.A., Luz, A.B.D., França, S.C., & Ronconi, C.M. (2013). Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 1366-1372. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130173>
 34. Holopainen, M., Hirvonen, M. R., Komulainen, H., & Klockars, M. (2004). Effect of the shape of mica particles on the production of tumor necrosis factor alpha in mouse macrophages. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 91-98.
 35. Deysel, H.M., Berluti, K., du Plessis, B.J., & Focke, W.W. (2020). Glass foams from acid-leached phlogopite waste. *Journal of Materials Science*, 55(19), 8050-8060. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04589-4>
 36. Schoeman, J.J. (1989). Mica and vermiculite in South Africa. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 89(1), 1-12.
 37. Kalinowski, B.E., & Schweda, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. *Geochimica*

- et Cosmochimica Acta*, 60(3), 367-385. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00411-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00411-4)
38. Said, A., Zhang, Q., Qu, J., Liu, Y., Lei, Z., Hu, H., & Xu, Z. (2018). Mechanochemical activation of phlogopite to directly produce slow-release potassium fertilizer. *Applied Clay Science*, 165, 77-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.006>
 39. Chmielarz, L., Kowalczyk, A., Michalik, M., Dudek, B., Piwowarska, Z., & Matusiewicz, A. (2010). Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNOx process. *Applied Clay Science*, 49(3), 156-162.
 40. Okada, K., Nakazawa, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., Temuujin, J., MacKenzie, K. J., & Smith, M. E. (2002). Preparation and porous properties of materials prepared by selective leaching of phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, 50(5), 624-632. <http://dx.doi.org/10.1346/000986002320679503>
 41. Niu, H., Kinnunen, P., Sreenivasan, H., Adesanya, E., & Illikainen, M. (2020). Structural collapse in phlogopite mica-rich mine tailings induced by mechanochemical treatment and implications to alkali activation potential. *Minerals Engineering*, 151, 106331. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106331>
 42. Pinnavaia, T.J. (1983). Intercalated clay catalysts. *Science*, 220(4595), 365-371. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.220.4595.365>
 43. Venter, I. (2015). *Mesoporous silica recovery from phlogopite by aqua regia leaching* (Ph.D. Thesis, University of Pretoria)
 44. Khalighi, M., & Minkinen, P. (1989). The evaporation of potassium from phlogopite. *Journal of Thermal Analysis*, 35, 379-390. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01904441>
 45. Sreenivasan, H., Kinnunen, P., Heikkinen, E.P., & Illikainen, M. (2017). Thermally treated phlogopite as magnesium-rich precursor for alkali activation purpose. *Minerals Engineering*, 113, 47-54. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.003>
 46. Tutti, F., Dubrovinsky, L.S., & Nygren, M. (2000). High-temperature study and thermal expansion of phlogopite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 599-603. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s002690000098>
 47. Aitta, E., Leskelä, M., Lajunen, L. H., Jyrkäs, K., & Seppälä, E. (1986). Thermal treatment of phlogopite and muscovite with calcium and magnesium compounds. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 36(4), 169-177. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.280360404>
 48. Said, A., Hu, H., Liu, Y., Zhang, Q., & Qu, J. (2021). Mechanochemical activation of phlogopite to enhance its capacity as absorbent for the removal of

- heavy metal ions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04979-z>
49. Cappelli, C., Van Driessche, A.E., Cama, J., & Huertas, F.J. (2023). Alteration of trioctahedral micas in the presence of inorganic and organic acids. *Applied Clay Science*, 238, 106923. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2023.106923>
 50. Ma, X., Ma, H., & Yuan, J. (2020). Kinetics and mechanism of leaching potassium from biotite in H₂SO₄ solution. *ChemistrySelect*, 5(38), 11955-11960. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/slct.202003391>
 51. Wypych, F., Adad, L.B., Mattoso, N., Marangon, A.A.S., & Schreiner, W.H. (2005). Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(1), 107-112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.139>
 52. Gerasimova, L.G., Maslova, M.V., & Shchukina, E.S. (2021). Mineral layer fillers for the production of functional materials. *Materials*, 14(12), 3369. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14123369>
 53. Aldega, L., Cuadros, J., Laurora, A., & Rossi, A. (2009). Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment. *American Journal of Science*, 309(8), 689-710. DOI: <https://doi.org/10.2475/08.2009.03>
 54. Sijakova-Ivanova, T., & Robeva-Čukovska, L. (2016). Mineralogical characteristics of phlogopite from Dupen kamen, Republic of Macedonia. *IOSR Journal of Applied Geology and Geophysics (IOSR-JAGG)*, 4(4), 72-76. DOI: <https://doi.org/10.9790/0990-0405017276>
 55. Janek, M., Bugár, I., Lorenc, D., Szöcs, V., Velič, D., & Chorvát, D. (2009). Terahertz time-domain spectroscopy of selected layered silicates. *Clays and Clay Minerals*, 57(4), 416-424. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570402>
 56. Jenkins, D. M. (1989). Empirical study of the infrared lattice vibrations (1100–350 cm⁻¹) of phlogopite. *Physics and chemistry of minerals*, 16(4), 408-414. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00199563>
 57. Beran, A. (2002). Infrared spectroscopy of micas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 46(1), 351-369. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.46.07>
 58. Chmielarz, L., Kuśtrowski, P., Piwowska, Z., Michalik, M., Dudek, B., & Dziembaj, R. (2009). Natural micas intercalated with Al₂O₃ and modified with transition metals as catalysts of the selective oxidation of ammonia to nitrogen. *Topics in Catalysis*, 52, 1017-1022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9263-8>
 59. Yamamoto, T., Takigawa, T., Fujimura, T., Shimada, T., Ishida, T., Inoue, H., & Takagi, S. (2019). Which types of clay minerals fix cesium ions effectively?

- the “cavity-charge matching effect”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(18), 9352-9356. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP00457B>
60. Bortun, A.I., Bortun, L.N., Khainakov, S.A., & Clearfield, A. (1998). Ion exchange properties of the sodium phlogopite and biotite. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(4), 1067-1090. DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299808934569>
 61. del Rey-Perez-Caballero, F., & Poncelet, G. (2000). Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41(1-3), 169-181. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00284-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00284-5)
 62. Härkönen, M.A., & Keiski, R.L. (1984). Porosity and surface area of acid-leached phlogopite: The effect of leaching conditions and thermal treatment. *Colloids and Surfaces*, 11(3-4), 323-339. DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80287-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80287-5)
 63. Kuwahara, Y., & Aoki, Y. (1995). Dissolution process of phlogopite in acid solutions. *Clays and Clay Minerals*, 43, 39-50. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430105>
 64. Okada, K., Arimitsu, N., Kameshima, Y., Nakajima, A., & MacKenzie, K.J. (2005). Preparation of porous silica from chlorite by selective acid leaching. *Applied Clay Science*, 30(2), 116-124. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.04.001>
 65. Kaviratna, H., & Pinnavaia, T. J. (1994). Acid hydrolysis of octahedral Mg²⁺ sites in 2: 1 layered silicates: an assessment of edge attack and gallery access mechanisms. *Clays and Clay Minerals*, 42(6), 717-723. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420607>
 66. Luo, Z., Yang, J., Ma, H., Liu, M., & Ma, X. (2015). Recovery of magnesium and potassium from biotite by sulfuric acid leaching and alkali precipitation with ammonia. *Hydrometallurgy*, 157, 188-193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.018>
 67. Aoki, K.I. (1975). Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 53(3), 145-156. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00372601>
 68. Safonov, O., Butvina, V., & Limanov, E. (2019). Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. *Minerals*, 9(11), 685. DOI: <https://doi.org/10.3390/min9110685>
 69. Whitney, D.L., & Evans, B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1), 185-187. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2010.3371>

70. Bulafov, V.K., Gradusov, B.P., & Zotov, A.V. (1979). Acid leaching of phlogopite. *International Geology Review*, 21(5), 588-596. DOI: <https://doi.org/10.1080/00206818209467097>
71. Favel, C.M., & du Plessis, B.J. (2022). Development of Kinetic Parameters for Nitric Acid Leaching of Phlogopite and the Characterization of Solid Products. *Clays and Clay Minerals*, 70(1), 106-119. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42860-022-00180-x>
72. Lecture 13. Silicates with infinite silicon-oxygen motifs. https://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/Lecture_13_2022.pdf (Accessed: 20.09.2023).
73. Sayako, I. (2016). *Study of Fe-rich chlorite and 7 Å-14 Å interstratified minerals using high-resolution electron microscopy*: (PhD Thesis, Tokyo). DOI: <https://doi.org/10.15083/00073326>
74. Vlasov, E. A. (2020). Mineralogy. Chain and ribbon silicates. Presentation. <https://teach-in.ru/lecture/2020-03-13-Vlasov-E> (Accessed: 20.09.2023).
75. Silva, A. C., Escudey, M., Förster, J. E., Pizarro, C., Ardisson, J. D., Barral, U. M., ... & Fabris, J. D. (2014). Iron-bearing minerals in ashes emanated from Osorno volcano, in Chile. In *LACAME 2012: Proceedings of the 13th Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, (LACAME 2012) held in Medellín, Colombia, November 11–16, 2012* (pp. 147-153). Springer Netherlands. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-6482-8_18
76. Kalinkin, A.M., Kalinkina, E.V., Politov, A.A., Makarov, V.N., & Boldyrev, V.V. (2004). Mechanochemical interaction of Ca silicate and aluminosilicate minerals with carbon dioxide. *Journal of Materials Science*, 39(16), 5393-5398. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039252.13062.63>
77. Ejima, T., Osanai, Y., Akasaka, M., Adachi, T., Nakano, N., Kon, Y., ... & Sereenen, J. (2018). Oxidation states of Fe in constituent minerals of a spinel lherzolite xenolith from the Tariat Depression, Mongolia: the significance of Fe³⁺ in olivine. *Minerals*, 8(5), 204. DOI: <https://doi.org/10.3390/min8050204>
78. Della Ventura, G., Caprilli, E., Bellatreccia, F., De Benedetti, A. A., & Mottana, A. (2014). Asbestiform tremolite within the Holocene late pyroclastic deposits of Colli Albani volcano (Latium, Italy): Occurrence and crystal chemistry. *Rendiconti Lincei*, 25(2), 229-236. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12210-013-0283-8>
79. Ballirano, P., Andreozzi, G.B., & Belardi, G. (2008). Crystal chemical and structural characterization of fibrous tremolite from Susa Valley, Italy, with comments on potential harmful effects on human health. *American Mineralogist*, 93(8-9), 1349-1355. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2008.2869>

80. Yoder, H.J. (1952). The MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and related metamorphic facies. *American Journal of Science*, 250, 569-627.
81. Kakaei, S., Khameneh, E.S., Hosseini, M.H., & Moharrerri, M.M. (2020). A modified ionic liquid clay to remove heavy metals from water: investigating its catalytic activity. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(4), 2043-2058. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02527-9>
82. Hemanthkumar, G.N., Parthasarathy, G., Chakradhar, R.P.S., Omkaram, I., Lakshmana Rao, J., & Ratnakaram, Y.C. (2009). Electron paramagnetic resonance studies on clinocllore from Longitudinal Valley area, northeastern Taiwan. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(8), 447-453. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0291-5>
83. Pargasite R060072 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals. URL: <https://rruff.info/Pargasite/R060072> (date of access: 01.11.2023).
84. Cametti, G., Armbruster, T., Reznitsky, L.Z., Sklyarov, E.V., & Della Ventura, G. (2018). Crystal structure and crystal-chemistry of vanadio-pargasite: a new amphibole from southern Lake Baikal, Siberia, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 30(5), 981-987. DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2758>
85. Quaranta, E., Mesto, E., Lacalamita, M., Malitesta, C., Mazzotta, E., Scelsi, E., & Schingaro, E. (2021). Using a natural chlorite as catalyst in chemical recycling of waste plastics: Hydrolytic depolymerization of poly-[bisphenol A carbonate] promoted by clinocllore. *Waste Management*, 120, 642-649. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.031>
86. Behilil, A., Lancene, D., Zahraoui, B., Belhachemi, M., Benmehdi, H., & Choukchou-Braham, A. (2020). Natural and Modified Clays for the Removal of Cationic Dye from Water. *Rigas Tehniskas Universitates Zinatniskie Raksti*, 24(1), 562-579. DOI: <https://doi.org/10.2478/rtuct-2020-0035>
87. Gholinejad, M., Oftadeh, E., & Sansano, J.M. (2019). Clinocllore-Supported Copper Nanoparticles as Green and Efficient Catalyst for Room-Temperature Synthesis of 1, 2, 3-Triazoles in Water. *ChemistrySelect*, 4(11), 3151-3160. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.201803599>
88. Gholinejad, M., Oftadeh, E., Shojafar, M., Sansano, J. M., & Lipshutz, B.H. (2019). Synergistic effects of ppm levels of palladium on natural clinocllore for reduction of nitroarenes. *ChemSusChem*, 12(18), 4240-4248. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201901535>

89. Krylov, O.V. (2004). Heterogeneous catalysis. Moscow: IKTs Akademkniga, 676.
90. Кіосе, Т.А. (2011). *Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання*: (Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса), 185.
91. Джига, Г.М. (2018). *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), 226.
92. Голубчик, Х.О. (2019). *Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання*: (Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса), 255.
93. Sokolskyi, D.V., & Dorfman, Ya.A. (1975). Coordination and hydrogenation on metals. Alma-Ata, 216.
94. Luna, B., Somi, G., Winchester, J., Grose, J., Mulloth, L., & Perry, J. (2010, July). Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide. In *40th International Conference on Environmental Systems* (p. 6062). DOI: <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
95. Croll, L., Billingsley, B., Brey, L., Fansler, D., & Martinson, P. (2010, June). Design and evaluation of escape and CBRN respirator cartridges using nano gold carbon monoxide oxidation catalysts. In *10th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm* (Vol. 8, No. 11).
96. Punde, S. S., & Tatarchuk, B. J. (2017). CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions. *Separation and Purification Technology*, 183, 43-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
97. Dey, S., & Dhal, G.C. (2020). Synthesis of Hopcalite catalysts by various methods for improved catalytic conversion of carbon monoxide. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 377-389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.02.005>
98. Lee, J., Kim, H., Lee, H., Jang, S., & Chang, J. H. (2016). Highly efficient elimination of carbon monoxide with binary copper-manganese oxide contained ordered nanoporous silicas. *Nanoscale Research Letters*, 11(6), 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1197-4>
99. Pat. GB141355. Int. Cl. C01b 31/20, 17/68. *Palladium oxidation catalyst*. Zackay V.F., Rowe D.R. Publ. 04.06.1985

100. Pat. US4521530. Int. Cl. B01J 23/72, B01J 23/89. *Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate*. Zackay V.F., Rowe D.R. Publ. 04.06.1985.
101. Kim, K.D., Nam, I.S., Chung, J.S., Lee, J.S., Ryu, S.G., & Yang, Y.S. (1994). Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 5(1-2), 103-115. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00029-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00029-8)
102. Park, E.D., & Lee, J.S. (1998). Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 180(2), 123-131. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
103. Du, X., Li, H.Y., Yu, J., Xiao, X., Shi, Z., Mao, D., & Lu, G. (2015). Realization of a highly effective Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃. *Catalysis Science & Technology*, 5(8), 3970-3979. <https://doi.org/10.1039/c5cy00545k>
104. Zhou, F., Du, X., Yu, J., Mao, D., & Lu, G. (2016). Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation. *RSC Advances*, 6(71), 66553-66563. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ra15205h>
105. Shen, Y., Lu, G., Guo, Y., & Wang, Y. (2010). A synthesis of high-efficiency Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation. *Chem. Commun.*, 46(44), 8433-8435. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cc02776f>
106. Wang, L., Lu, X., Wang, W., Zhan, W., Guo, Y., & Guo, Y. (2018). Stability of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for CO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(9), 1560-1567. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63112-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63112-2)
107. Lee, J.S., Choi, S.H., Kim, K.D., & Nomura, M. (1996). Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation II. XAFS characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(3-4), 199-212. DOI: [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00043-7)
108. Choi, S.H., & Lee, J.S. (1996). XAFS characterization of supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for CO oxidation. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 57, 227-236. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02064737>
109. Yafen, F. E. N. G., Li, W. A. N. G., ZHANG, Y., Yun, G. U. O., Yanglong, G.U.O., & Guanzhong, L.U. (2013). Deactivation mechanism of PdCl₂-CuCl₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatures. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(5), 923-931. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60556-7](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60556-7)

110. Wang, L., Wang, W., Zhang, Y., Guo, Y., Lu, G., & Guo, Y. (2015). The experiment and modeling of supported Wacker-type catalyst for CO oxidation at high relative humidity. *Catalysis Today*, 242, 315-321. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CY00552J>
111. Park, E.D., Choi, S.H., & Lee, J.S. (2000). Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low-temperature CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(23), 5586-5594. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
112. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.A., Volkova, V.Ya., & Ennan, A.A. (2009). Use of natural aluminosilicates of Ukraine for the development of new metal complex catalysts for air purification from gaseous toxic substances. *Energotekhn. resource saving*, 6, 18–23.
113. Wanjun, Z., Xiao, L., Hui, D., Yongzhao, W., & Yongxiang, Z. (2022). Preparation of Supported Pd-Cu Catalyst and Its Preferential Oxidation of CO Under Hydrogen-rich Atmosphere. *Chem. J. Chin. Universities*, 43(3), 20210754. DOI: <https://doi.org/10.7503/cjcu20210754>
114. Lee, C.W., Park, S.J., Kim, Y.S., & Chong, P.J. (1995). Catalytic oxidation of carbon monoxide at low temperature over Pd-Cu loaded porous supports. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 16(3), 296–298.
115. Dioxide, S. (2003). Environmental Effects, Fate, and Behaviour. Prepared by WBK & Associates. Inc. *Alberta Environment: Edmonton, Alberta, Canada.*, 61.
116. Brandt, C., & Van Eldik, R. (1995). Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chemical Reviews*, 95(1), 119-190. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>
117. Liu, T., Chan, A.W., & Abbatt, J.P. (2021). Multiphase oxidation of sulfur dioxide in aerosol particles: implications for sulfate formation in polluted environments. *Environmental Science & Technology*, 55(8), 4227-4242. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06496>
118. Huss, Jr, A., Lim, P. K., & Eckert, C. A. (1982). Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 1. Homogeneous manganese(II) and iron(II) catalysis at low pH. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(21), 4224-4228. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100218a027>
119. Porai-Koshits, M.A., & Ionov, S.P. (1964). The nature of bonds in oxygen sulfur compounds. *Journal of structural chemistry*, 5(3), 474-481.
120. Ionov, S.P., & Porai-Koshits, M.A.. (1966). Molecular orbits of sulfur dioxide. *Journal of structural chemistry*, 7(2), 252–257.

121. Schenk, W.A. (1987). Sulfur oxides as ligands in coordination compounds. *Angew. Chem.*, 26(2), 98–109. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198700981>
122. Ryan, R.R., Kubas, G.J., Moody, D.C., & Eller, P.G. (1981). Structure and bonding of transition metal-sulfur dioxide complexes. *In Inorganic Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg*, 46, 47–100. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-10655-3_2
123. Snow, M.R., McDonald, J., Basolo, F., & Ibers, J.A. (1972). New mode of sulfur dioxide attachment to halogenated transition metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(7), 2526–2528. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00762a064>
124. Kubas, G.J. (1994). Chemical transformations and facile disproportionation of sulfur dioxide on transition metal complexes. *Acc. Chem. Res.*, 27(7), 183–190. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00043a001>
125. Feng, R., Cooper, G., Burton, G.R., Brion, C.E., & Avaldi, L. (1999). Absolute photoabsorption oscillator strengths by electron energy loss methods: the valence and S 2p and 2s inner shells of sulphur dioxide in the discrete and continuum regions (3.5–260 eV). *Chem. Phys.*, 240(3), 371–386. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0301-0104\(98\)00364-4](https://doi.org/10.1016/s0301-0104(98)00364-4)
126. Ng, K.H., Lai, S.Y., Jamaludin, N.F.M., & Mohamed, A.R. (2022). A review on dry-based and wet-based catalytic sulphur dioxide (SO₂) reduction technologies. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127061>
127. Shi, Y., & Fan, M. (2007). Reaction kinetics for the catalytic oxidation of sulfur dioxide with microscale and nanoscale iron oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 80-86. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie060889d>
128. Lum, M. M. X., Ng, K. H., Lai, S. Y., Mohamed, A. R., Alsultan, A. G., Taufiq-Yap, Y. H., ... & Imanuella, N. (2023). Sulfur dioxide catalytic reduction for environmental sustainability and circular economy: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 176, 580-604. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.035>
129. Zhang, Z., Tian, J., Li, J., Cao, C., Wang, S., Lv, J., ... & Tan, D. (2022). The development of diesel oxidation catalysts and the effect of sulfur dioxide on catalysts of metal-based diesel oxidation catalysts: A review. *Fuel Processing Technology*, 233, 107317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107317>
130. Bleam, W. F. (2012). Acid-base chemistry. *Soil and Environmental Chemistry*, 257-319. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415797-2.00007-8>
131. Хома, Р.Є. (2019). *Кислотно-основна взаємодія та сульфокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів.* (Дис. ... докт. хім. наук 02.00.01.), 427.

132. Fiedorow, R., Dalla Lana, I.G., & Wanke, S.E. (1978). Adsorption of sulfur dioxide on heat treated. gamma.-aluminas at room temperature. *J. Phys. Chem.*, 82(23), 2474–2477. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100512a005>
133. Kopaç, T., & Kocabaş, S. (2002). Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(3), 223-230. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00137-4)
134. Furtado, A. M., Wang, Y., & LeVan, M. D. (2013). Carbon silica composites for sulfur dioxide and ammonia adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 48-54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.032>
135. Rakitskaya, T.L., Raskola, L.A., Kiose, T.A., Yarych, A.V., & Korotkova, A.S. (2014). Adsorption and protective properties of modified clinoptilolite relative to sulfur dioxide. *Odesa National University Herald. Chemistry*, 19(1(49)), 52–58. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38325](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38325)
136. Kopaç, T. (1999). Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38(1), 45-53. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(98\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(98)00069-5)
137. Gupta, A., Gaur, V., & Verma, N. (2004). Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(1), 9-22. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00213-1)
138. Deng, H., Yi, H., Tang, X., Yu, Q., Ning, P., & Yang, L. (2012). Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 188, 77-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.026>
139. Кіосе Т.О., Назар А.П., & Ракитська Т.Л. (2023). Синергетичні ефекти сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на модифікованому флогопіті, в реакції з діоксидом сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(2(85)), 24-31. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286599](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286599)
140. Ракитська, Т.Л., Кіосе, Т.О., Каменева, О.В., & Михайлова, О.В. (2011). Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 16(13), 24–33.
141. Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (1999). Catalytic oxidation of sulfur dioxide by activated carbon: A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, 76(7), 958. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed076p958>

142. Gaur, V., Asthana, R., & Verma, N. (2006). Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O. *Carbon*, 44(1), 46-60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.012>
143. Bai, B. C., Lee, C. W., Lee, Y. S., & Im, J. S. (2016). Metal impregnate on activated carbon fiber for SO₂ gas removal: Assessment of pore structure, Cu supporter, breakthrough, and bed utilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 73-79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.038>
144. Golyashova, K. E., Lopatin, S. A., & Zagoruiko, A. N. (2020). Kinetics of the oxidation reaction of sulfur dioxide on Pt-based glass-fiber catalysts. In *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2301(1), 030017-1–030017-5. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0032722>
145. Ho, P. H., Woo, J., Ilmasani, R. F., Salam, M. A., Creaser, D., & Olsson, L. (2021). The effect of Si/Al ratio on the oxidation and sulfur resistance of beta zeolite-supported Pt and Pd as diesel oxidation catalysts. *ACS Engineering Au*, 2(1), 27-45. DOI: <https://doi.org/10.1021/acseengineeringau.1c00016>
146. Yan, Z., Kang, Y., Li, D., & Liu, Y.C. (2020). Catalytic oxidation of sulfur dioxide over α -Fe₂O₃/SiO₂ catalyst promoted with Co and Ce oxides. *Korean J. Chem. Eng.*, 37(4), 623–632. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0477-6>
147. Long, J.W., Wallace, J.M., Peterson, G.W., & Huynh, K. (2016). Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8(2), 1184–1193. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.5b09508.s001>
148. Rakitskaya, T., Truba, A., Nazar, A., & Kiose, T. (2020). Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 716(1), 103-111. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700>
149. Rakitskaya, T. L., Truba, A. S., Nazar, A. P., & Kiose, T. A. (2022). Synthesis, Phase Transformations of Polymorphous Nanooxidic Forms of Iron and Their Interaction with Sulfur Dioxide. *Acta Physica Polonica, A.*, 141(4), 281-285. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.281>
150. Brandt, C., & Van Eldik, R. (1995). Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.*, 95(1), 119–190. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a006>
151. Bufalini, M. (1971). Oxidation sulfur dioxide in polluted atmospheres. *Review. Env. Sci. Technol.*, 5(8), 685–700. DOI: <https://doi.org/10.1021/es60055a001>

152. Ulrich, R.K., Rochelle, G.T., & Prada, R.E. (1986). Enhanced oxygen absorption into bisulphite solutions containing transition metal ion catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 41(8), 2183–2191. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87134-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87134-2)
153. Ibusuki, T., Ohsawa, M., & Takeuchi, K. (1990). Metal ion catalyzed oxidation of SO₂ in the presence of trace H₂O₂ in aqueous solution under environmental reaction conditions. *Atmos. Env., A.*, 24(5), 1325–1330. DOI: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90097-7](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90097-7)
154. Ibusuki, T., & Takeuchi, K. (1987). Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions. *Atmos. Environ.*, 21(7), 1555–1560. DOI: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90317-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90317-9)
155. Karatza, D., Prisciandaro, M., Lancia, A., & Musmarra, D. (2008). Reaction rate of sulfite oxidation catalyzed by cuprous ions. *Chem. Eng. J.*, 45(2), 285–289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.031>
156. Ракитська, Т., Кіосе, Т., Назар, А., & Попруга, Ю. (2021). Хемосорбційно-каталітичні композиції на основі вермікуліту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. «Львівські хімічні читання-2021» присвячена 360-річчю Львівського Університету: XVIII наук. конф., 31 трав.-2 черв. 2021 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2021. – Н19. https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/06/Zbirnyk-tez_LKHCH-2021.pdf
157. Rakitskaya, T.L., Nazar, A.P., & Kiose, T.O. (2023). Nanocatalyst based on thermally expanded phlogopite, Pd(II) and Cu(II) compounds for oxidation of CO and SO₂ with atmospheric oxygen. The International research and practice conference «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2023), 16-19 of August : abstract book – Bukovel, 2023. – 81.
158. Rodriguez-Carvajal, J. & Roisnel, T. (1998). FullProf.98 and WinPLOTR New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *International Union of Crystallography*, 20, 35-36.
159. Vassileva, R. D., & Bonev, I. K. (2008). Mineralogy of diopside-phlogopite marbles from the Modi-Khola valley, the Central Nepal Himalaya. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 46, 69-84.
160. Campopiano, A., Olori, A., Cannizzaro, A., Iannò, A., & Capone, P. P. (2015). Quantification of tremolite in friable material coming from Calabrian ophiolitic deposits by infrared spectroscopy. *Journal of Spectroscopy*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/974902>

161. Villieras, F., Yvon, J., Cases, J. M., De Donato, P., Lhote, F., & Baeza, R. (1994). Development of microporosity in clinocllore upon heating. *Clays and Clay Minerals*, 42(6), 679-688.
162. Schroeder, P. A. (2002, January). Infrared spectroscopy in clay science. In *CMS Workshop Lectures* (Vol. 11, pp. 181-206).
163. Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. *Applied Nanoscience*, 13, 6777-6786. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
164. Nazar, A. (2022). Catalytic activite of the copper-palladium catalyst for the oxidation of carbon monoxide based on acid-modified phlogopite. Conferința "Chimia ecologică și a mediului" Dedicată Zilei Internaționale a Studenților, 20 Chisinau, Moldova, Ediția a XX-a 22 noiembrie 2022, 52-54. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Rezumatele-Chimie%2Becologica%2Bsi%2Ba%2B%2Bmediului_2022.pdf
165. Nazar, A., Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. In *Ecological and environmental chemistry* (pp. 39-39). DOI: <https://doi.org/10.19261/eec.2022.v1>
166. Rakitskaya, T.L., Nazar, A.P., & Kiose, T.O. (2022). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. 10th jubilee International Conference «*In Nanotechnologies and Nanomaterials*» (NANO-2022), 25-27 of August : abstract book – Lviv, 2022. – 70.
167. Awazu, K. (1999). Oscillator strength of the infrared absorption band near 1080 cm⁻¹ in SiO₂ films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 260(3), 242-244. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00589-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00589-X)
168. Ракитська, Т., Кіосе, Т., & Назар, А. (2023). Розробка каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону з використанням природного та хімічно вспученого флогопіту. *XIX Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023»*, 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 97.
169. Назар, А.П. (2023). Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окисненням монооксиду карбону. *XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023»*, 25-27 квітня : зб. наук. праць. – Харків, 2023. – 32-33. https://chemistry.karazin.ua/files/-2023_abstracts++.pdf

170. Кіосе, Т., Раскола, Л., Назар, А., Данюкіна, О., & Іщенко, Н. (2023). Динаміка взаємодії діоксиду сульфуру з природним та хімічно-модифікованим флогопітом. *XIX Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023»*, 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 73.
171. Ракитська, Т.Л., Підмазко, А.С., & Паскалова, С.І. (2002). Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель гексаметилентетраміном. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 6(5-6), 90-97.
172. Nakamoto, K. (1991). IR spectra and CR spectra of inorganic and coordination compounds. Trans. from English JI. V. Khristenko. M.: Mir, 536.

ДОДАТОК А

Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Nazar, A.**, Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *Chemistry Journal of Moldova*, 17(1), 47-55. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927> (SCOPUS, Q3). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. Rakitskaya, T., **Nazar, A.**, Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6777-6786. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y> (SCOPUS, Q1). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
3. Кіосе, Т.О., **Назар, А.П.**, & Раскола, Л.А. (2023). Хемосорбційні композиції на основі флогопіту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(1(84)), 35–44. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277057](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277057) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
4. Кіосе, Т.О., **Назар, А.П.**, & Ракитська, Т.Л. (2023). Синергетичні ефекти сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на модифікованому флогопіті, в реакції з діоксидом сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(2(85)), 24-32. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286599](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286599) *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Ракитська, Т., Кіосе, Т., **Назар, А.**, & Попруга, Ю. (2021). Хемосорбційно-каталітичні композиції на основі вермікуліту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. «*Львівські хімічні читання-2021*» присвячена 360-річчю Львівського Університету: XVIII наук. конф., 31 трав.-2 черв. 2021 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2021. – Н19. https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/06/Zbirnyk-tez_LKHCH-2021.pdf *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
2. **Nazar Anna.** (2022). Catalytic activite of the copper-palladium catalyst for the oxidation of carbon monoxide based on acid-modified phlogopite. Conferința "*Chimia ecologică și a mediului*" Dedicată Zilei Internaționale a Studenților, 20 Chisinau, Moldova, Ediția a XX-a 22 noiembrie 2022, 52-54. (**усна доповідь**). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей та усній доповіді результатів.*
3. **Nazar, A.**, Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *In Ecological and environmental chemistry* (pp. 39-39). DOI: <https://doi.org/10.19261/eec.2022.v1> *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
4. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.**, & Kiose, T.O. (2022). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. 10th jubilee International Conference «*In Nanotechnologies and Nanomaterials*» (NANO-2022), 25-27 of August : abstract book – Lviv, 2022. – 70. *Особистий внесок здобувача полягає в*

проведені експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.

5. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.**, & Kiose, T.O. (2023). Nanocatalyst based on thermally expanded phlogopite, Pd(II) and Cu(II) compounds for oxidation of CO and SO₂ with atmospheric oxygen. The International research and practice conference «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2023), 16-19 of August : abstract book – Bukovel, 2023. – 81. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
6. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.O., & **Nazar, A.P.** (2023). Effects of synergism in redox reactions of Pd(II)-Cu(II) complexes fixed on aluminosilicate matrices of different structures. XV International conference on *Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV)*, September 25-27: abstract book – Lviv, 2023. – 83. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
7. Ракитська, Т., **Назар, А.**, & Кіосе, Т. (2023). Розробка каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону з використанням природного та хімічно вспученого флогопіту. ХІХ Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 97. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*
8. Кіосе, Т., Раскола, Л., **Назар, А.**, Данюкіна, О., & Іщенко, Н. (2023). Динаміка взаємодії діоксиду сульфуру з природним та хімічно-модифікованим флогопітом. ХІХ Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 73. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей.*

9. **Назар, А.П.** (2023). Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окисненням монооксиду карбону. XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023», 25-27 квітня : зб. наук. праць. – Харків, 2023. – 32-33. **(усна доповідь)**. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, аналізі результатів, написанні тексту тез доповідей та усній доповіді результатів.*

ДОДАТОК Б

Список опублікованих праць:

1. Ракитська, Т.Л., Кіосе, Т.О., Раскола, Л.А., Голубчик, Х.О., Шульга, Г.Б., **Назар, А.П.**, & Стоян, А.А. (2018). Закріплені на природному клиноптилоліті хлориди 3d-металів у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 23(2(66)), 6–17. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132035](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132035)
2. Кіосе, Т.О., Ракитська, Т.Л., **Назар, А.П.**, & Раскола, Л.А. (2019). Моно- та біметальні комплекси, закріплені на природному трепелі, у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 24(4(72)), 6–17. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185513](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185513)
3. Rakitskaya, T., Truba, A., **Nazar, A.**, & Kiose, T. (2020). Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 716(1), 103-111. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700> (SCOPUS, Q3)
4. Rakitskaya, T. L., Truba, A. S., **Nazar, A. P.**, & Kiose, T. A. (2022). Synthesis, Phase Transformations of Polymorphous Nanooxidic Forms of Iron and Their Interaction with Sulfur Dioxide. *Acta Physica Polonica, A.*, 141(4), 281-285. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.281> (SCOPUS, Q3)
5. **Nazar, A.**, Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *Chemistry Journal of Moldova*, 17(1), 47-55. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927> (SCOPUS, Q3)
6. Rakitskaya, T., **Nazar, A.**, Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon

monoxide with oxygen. *Applied Nanoscience*, 13(10), 6777-6786.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y> (SCOPUS, Q1)

7. Кіосе, Т.О., Назар, А.П., & Раскола, Л.А. (2023). Хемосорбційні композиції на основі флогопіту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(1(84)), 35–44. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277057](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277057)
8. Кіосе, Т.О., Назар, А.П., & Ракитська, Т.Л. (2023). Синергетичні ефекти сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на модифікованому флогопіті, в реакції з діоксидом сульфуру. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*, 28(2(85)), 24-31. DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286599](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286599)

Тези доповідей на конференціях:

1. Кіосе, Т.А., & Назар, А.П. (2018). Хемосорбційне поглинання діоксида сульфура природним і модифікованим базальтовим туфом. X всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27-29 березня 2018 р. : зб. наук. праць, тези доп. – Вінниця, 2018. – 107.
2. Ракитська, Т.Л., Кіосе, Т.О., & Назар, А.П. (2019). Хемосорбційне поглинання сульфур(IV) оксиду природним базальтовим туфом, модифікованим азотовмісними основами та лугами. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» : III всеукр. наук. конф., 17 квіт. 2019 р. : зб. наук. праць, тези доп. – Житомир, 2019. – 230.
3. Кіосе, Т.О., Ракитська, Т., Назар, А., & Кіосе, Т.М. (2019). Низькотемпературне окиснення діоксида сульфуру в присутності закріплених на природному трепелі комплексів купруму(II) і паладію(II). «Львівські хімічні читання-2019» : XVII наук. конф., 2-5 черв. 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019 – 3 14. <https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2019/05/Zbirnyk-tez-LKHCH-final.pdf>

4. Ракитська, Т., Кіосе, Т., **Назар, А.**, & Попруга, Ю. (2021). Хемосорбційно-каталітичні композиції на основі вермікуліту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. «Львівські хімічні читання-2021» присвячена 360-річчю Львівського Університету: XVIII наук. конф., 31 трав.-2 черв. 2021 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2021. – Н19. https://chem.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2021/06/Zbirnyk-tez_LKHCH-2021.pdf
5. Rakitskaya, T. L., Truba, A. S., **Nazar, A. P.**, Kiose, T. A & Volkova, V.Y. (2021). Synthesis, Phase Transformations of Polymorphous Nanooxidic Forms of Iron and Their Interaction with Sulfur Dioxide. 6th International Conference *On Oxide materials for electronic engineering – fabrication, properties and applications*, September 28 - October 2: abstract book – Lviv, 2021. – 68.
6. **Nazar, Anna.** (2022). Catalytic activite of the copper-palladium catalyst for the oxidation of carbon monoxide based on acid-modified phlogopite. Conferința "*Chimia ecologică și a mediului*" Dedicată Zilei Internaționale a Studenților, 20 Chisinau, Moldova, Ediția a XX-a 22 noiembrie 2022, 52-54. (усна доповідь). https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Rezumatele-Chimie%2Becologica%2Bsi%2Ba%2B%2Bmediului_2022.pdf
7. **Nazar, A.**, Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. *In Ecological and environmental chemistry* (pp. 39-39). DOI: <https://doi.org/10.19261/eec.2022.v1>
8. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.**, & Kiose, T.O. (2022). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. 10th jubilee International Conference «*In Nanotechnologies and Nanomaterials*» (NANO-2022), 25-27 of August : abstract book – Lviv, 2022. – 70.
9. Rakitskaya, T.L., Kiose, T.O., & **Nazar, A.P.** (2023). Effects of synergism in redox reactions of Pd(II)-Cu(II) complexes fixed on aluminosilicate matrices of

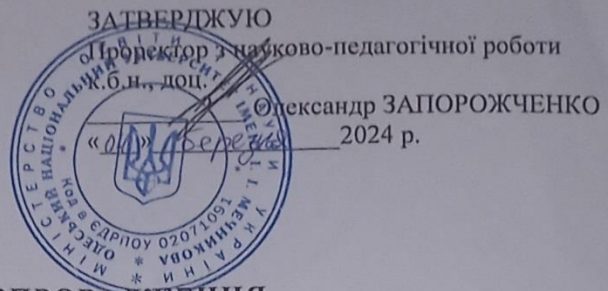
different structures. *XV International conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-XV)*, September 25-27: abstract book – Lviv, 2023. – 83.

10. Rakitskaya, T.L., **Nazar, A.P.**, & Kiose, T.O. (2023). Nanocatalyst based on thermally expanded phlogopite, Pd(II) and Cu(II) compounds for oxidation of CO and SO₂ with atmospheric oxygen. The International research and practice conference «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2023), 16-19 of August : abstract book – Bukovel, 2023. – 81.
11. Ракитська, Т., **Назар, А.**, & Кіосе, Т. (2023). Розробка каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону з використанням природного та хімічно вспученого флогопіту. XIX Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 97.
12. Кіосе, Т., Раскола, Л., **Назар, А.**, Данюкіна, О., & Іщенко, Н. (2023). Динаміка взаємодії діоксиду сульфуру з природним та хімічно-модифікованим флогопітом. XIX Наукова конференція «*Львівські хімічні читання – 2023*», 29-31 травня : зб. наук. праць. – Львів, 2023. – 73.
13. **Назар, А.П.** (2023). Вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на активність каталізатора окисненням монооксиду карбону. XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «*Хімічні Каразінські читання – 2023*», 25-27 квітня : зб. наук. праць. – Харків, 2023. – 32-33. (усна доповідь). https://chemistry.karazin.ua/files/-2023_abstracts++.pdf

Патенти:

1. Пат. № 133699 Україна, МПК В01 J 23/02 Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Назар А.П.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова – № и 2018 08571; заяв. 08.08.2018; надр. 25.04.2019, Бюл. №.8.

ДОДАТОК В



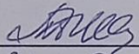
АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідної роботи (НДР)

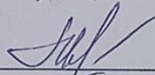
у навчальний процес Одеського національного університету імені І.І. Мечникова

Наукові та науково-практичні результати НДР «Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів» (тема № 310, номер державної реєстрації 0121U109168), що виконується відповідно до тематичного плану НДР університету згідно наказу ОНУ імені І.І. Мечникова № 162-8 від 09.02.2021, впроваджено в 2024 році аспірантом кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Назар А.П. у навчальний процес цикл лабораторних робіт «Синтез хемосорбційно-каталітичних наноматеріалів на основі сполук паладію(II), купруму(II) і флогопіту та тестування їх в реакціях окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру» до обов'язкової дисципліни «Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища» для студентів 1 курсу другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 102 «Хімія» ОПП «Хімія».

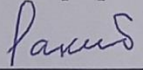
Заступник декана факультету хімії та фармації з наукової роботи, к.х.н., доц.


Алла ТИМЧУК
«04» березня 2024 р.

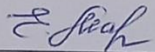
Декан факультету хімії та фармації, к.х.н., доц.


Василь МЕНЧУК
«04» березня 2024 р.

Науковий керівник теми № 310, д.х.н., проф.


Тетяна РАКИТСЬКА
«04» березня 2024 р.

Завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти, д.х.н., проф.


Олена МАРЦИНКО
«04» березня 2024 р.