

УДК 54-386:544.473:546.24.401.262.3-31

Т. Л. Ракитская

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Обобщены результаты исследований в области разработки нанесенных на различные носители металлокомплексных катализаторов. Описаны механизмы каталитических редокс-реакций с участием таких токсичных газообразных веществ, как фосфин, монооксид углерода и озон. Особое внимание уделено физико-химическому обоснованию выбора подходящего носителя.

Ключевые слова: нанесенные металлокомплексные катализаторы, редокс-реакции, фосфин, монооксид углерода, озон

1. Введение

Представляющие наибольшую опасность для окружающей среды, в том числе и человека, токсичные газообразные соединения (HF , SiF_4 , SO_2 , H_2S , P_2O_5 , P_4 , NO_x , CO , PH_3 , O_3 и др.) резко различаются по своим физико-химическим свойствам [1, 2]. Поэтому, очистка газов может быть реализована только по многоступенчатой схеме, согласно которой на первой – осуществляется очистка от аэродисперсных частиц, на второй – хемосорбционное поглощение HF , SiF_4 , P_2O_5 , SO_2 и P_4 . Эта часть общей задачи была решена благодаря применению фильтрующих материалов для улавливания аэродисперсных частиц и ионообменных волокнистых материалов, осуществляющих хемосорбционное поглощение кислых газов [3]. Наиболее сложно обстоит дело с такими соединениями как CO , PH_3 и O_3 , поскольку для их превращения в нетоксичные или мало токсичные вещества требуются катализаторы окисления (CO , PH_3) и разложения (O_3). Исследования в этой области способствовали формированию научного направления в катализе – экологического катализа.

2. Особенности разработки катализаторов респираторного назначения

Вопрос улавливания и обезвреживания таких распространенных токсичных веществ, как CO , PH_3 и O_3 связан с разработкой катализаторов, перспективы применения которых зависят от содержания в их составе благородных металлов и обусловлены требованиями надежной, эффективной работы при температуре окружающей среды, атмосферном давлении, повышенном содержании в воздухе паров воды и низкой входной концентрации токсичных веществ (15-30 ПДК), что является выгодным не только с энергетической точки зрения, но и важным при использовании катализаторов в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), установках санитарной очистки воздуха, где низкая температура – необходимое условие эксплуатации подобных устройств.

Несмотря на многочисленные патенты и авторские свидетельства по катализаторам (жидкофазные металлокомплексные, оксидные и металлические) окисления

либо восстановления токсичных газообразных веществ, к началу наших работ в этой области (1976 г.) лишь некоторые из них были реализованы в СИЗОД. Это катализатор типа гопкалит для снаряжения противогазов от монооксида углерода и окислительная масса на основе бихроматов калия и серебра для противогазов от фосфина [4, 5].

Ассортимент катализаторов для СИЗОД и, особенно, облегченных, на сегодняшний день также остается очень ограниченным [1, 2]. Это обусловлено, главным образом, специфическими требованиями к таким катализаторам, сформулированными с учетом нашего опыта в области разработки катализаторов респираторного назначения [1-3, 6, 7]:

- обеспечение стабильной очистки воздуха от токсичных газообразных веществ до ПДК и ниже *при постоянно изменяющихся* входных характеристиках воздушного потока (качественный и количественный состав; температура; влажность);
- высокая активность катализатора при оптимальном времени контакта с очищаемым газом (в облегченном респираторе – не более 0,04 с, в установках – не более 2 с) и высокой относительной влажности ГВС;
- простая, дешевая и экологически безопасная технология приготовления катализатора;
- технологичность катализатора при конструировании средств защиты органов дыхания, т.е. его хорошая приспособляемость к разным геометрическим формам;
- небольшая масса и низкое аэродинамическое сопротивление;
- соответствие санитарно-химическим и токсикологическим нормам, предъявляемых к СИЗОД.

Обозначенный круг требований к катализаторам, применяемым в системах жизнеобеспечения (противогазы, респираторы, автономные дыхательные аппараты и др.), ставит перед исследователями, технологами, конструкторами и другими участниками сложного процесса создания нового продукта ряд задач: разработка высокоэффективных низкотемпературных катализаторов; конструирование легкозаменяемых каталитических устройств (сменные фильтры, картриджи, коробки и т.д.); осуществление комплексных технических мер для реализации того или иного решения.

С точки зрения сформулированных требований, совершенно очевидно, что катализаторы жидкофазного окисления фосфина, монооксида углерода [8, 9] и разложения озона [10, 11] не могли использоваться в СИЗОД, а многие известные металлические, оксидные и оксидно-металлические катализаторы тоже не отвечали перечисленным выше требованиям, поскольку для повышения активности указанных катализаторов в присутствии паров воды в их состав вводят благородные металлы (серебро, платину, палладий) и оксид серебра (Ag_2O) в количестве от 1 до 10 масс. %, а для поглощения контактных ядов – хемосорбенты. При этом ограничиваются возможности варьирования активности, усложняется не только состав катализатора, но и технология его получения [12, 13].

В 70-х годах внимание исследователей было обращено на изучение состояния металлокомплексов на поверхности различных носителей и были впервые предложены нанесенные (закрепленные) металлокомплексные катализаторы (НМКК или ЗМКК), предназначенные для осуществления реакций полимеризации, гидрирования, гидроксилирования, изомеризации и др. [14, 15].

Несмотря на очень низкую активность НММК (комплексы Pd(II) и Cu(II) на разных носителях – Al_2O_3 , SiO_2 , молекулярных ситах и др.) в реакциях окисления монооксида углерода, нами, как перспективные для использования в СИЗОД, были определены именно нанесенные металлокомплексные катализаторы (табл. 1), теоретическое обоснование возможности направленного регулирования активности которых основывается на представлениях о внутрисферных механизмах окислительно-восстановительных реакций в растворе с участием металлокомплексов и газообразных молекул монооксида углерода, фосфина и озона [8, 9].

Таблица 1
Нанесенные металлокомплексные катализаторы для очистки воздуха от PH_3 , CO и O_3

Реакции	Состав катализаторов	Литература
$\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$ (1)	$\text{MeL}_j^{n-j}/\text{носитель}$, где $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pd}^{2+}$; $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$; носитель – SiO_2 , трепел ТЗК-М, АУ $[\text{Me}_I\text{-Cl-Me}_{II}]/\text{носитель}$, где $\text{Me}_I = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Me}_{II} = \text{Pd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$; носитель – SiO_2 , ТЗК-М, УВМ	[2, 4, 16-28]
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (2)	$\text{PdX}_j^{2-j}\text{-CuX}_i^{2-i}/\text{носитель}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$; носитель – SiO_2 , Al_2O_3 , ТЗК-М, природные сорбенты (цеолиты, слоистые силикаты, дисперсные кремнеземы)	[1, 5, 27, 29-48]
$2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ (3)	$\text{MeL}_j^{n-j}/\text{носитель}$, где $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{N}^-, \text{N}_2\text{S-}, \text{N}_2\text{O-органические лиганды}$; носитель – SiO_2 , АУ, Al_2O_3 , природные сорбенты (цеолиты, слоистые силикаты, дисперсные кремнеземы)	[11-13, 27, 49-82]

В последующих разделах на примере реакций (1)–(3) (табл. 1) изложены теоретические аспекты разработки НММК, которые сочетают в себе лучшие свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов и, как показано нами, имеют существенные преимущества из-за возможности: 1) варьирования активности катализатора за счет изменения природы носителя и поверхностных лигандов, природы центрального атома и числа лигандов в координационной сфере; 2) формирования не только моноядерных, но и гетероядерных металлокомплексных соединений; 3) уменьшения содержания, а в некоторых случаях, например в катализаторах окисления фосфина и разложения озона, исключения из состава благородного металла Pd(II); 4) упрощения технологии производства катализаторов.

В качестве носителей металлокомплексных катализаторов наибольшее применение нашли SiO_2 , Al_2O_3 , цеолиты, слоистые силикаты и кремнеземы природного происхождения; углеродные материалы (АУ – активированный уголь; УВМ – углеродные волокнистые материалы). При определении роли носителей в формировании поверхностных комплексов учитывали их структурно-адсорбционные и физико-химические свойства.

3. Физико-химическая модель влияния носителя на состав поверхностных металлокомплексных соединений

Известно, что каталитическая активность металлокомплексных соединений в жидкофазных реакциях окисления CO, PH_3 и разложения озона зависит от природы центрального атома и его лигандного окружения, которое можно регулировать изменением активностей лигандов, ионов водорода и воды.

Первые исследования НМКК показали, что носитель не является инертной подложкой, а существенно влияет на каталитическую активность металлокомплексных соединений.

В случае оксидных носителей, инертных по отношению к молекулам PH_3 , CO и O_3 , структурно-адсорбционные характеристики не являются определяющими (активность металлокомплексных катализаторов практически не зависит от величины удельной поверхности носителя). Так, в работах [2, 17, 29] показано, что более активные металлокомплексные катализаторы могут быть получены при использовании носителей с меньшей удельной поверхностью. Кажущееся противоречие – отсутствие корреляции с классическими представлениями гетерогенного катализа объяснимо, если исходить из того, что состав поверхностных комплексов, а следовательно, и активность нанесенных металлокомплексных катализаторов зависят от физико-химических свойств носителей, среди которых определяющими являются кислотные (ионообменные) свойства его функциональных групп и способность понижать термодинамическую активность адсорбированной воды. В зависимости от природы адсорбционных центров на поверхности Al_2O_3 и SiO_2 , $(\text{TO}^-, \text{TOH}, \text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x)$, где $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$), формируются гомоядерные комплексные соединения следующих структур: TO-M (I), TO-ML_j (II), TOH-M (III), TOH-ML_j (IV), $\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{M}$ (V), $\text{TOH}(\text{H}_2\text{O})_x\text{ML}_j$ (VI) (M – металл, L – лиганд; заряды комплексов и лигандов опущены).

Оксидные носители, обладающие сильными ионообменными свойствами, образуют с ионами переходных металлов прочную связь $\text{M} \leftarrow \text{O}$, разрушение которой возможно под воздействием протонной кислоты. В случае носителей со слабыми ионообменными свойствами связь $\text{M} \leftarrow \text{O}$ разрушается при воздействии воды. Носители, высушенные при температуре $< 200^\circ\text{C}$, когда удаляется физически адсорбированная вода [1, 2], не могут обменивать протоны, и связь металлокомплекса с поверхностью осуществляется через OH -группу. При этом реализуются структуры (III) и (IV). Связь в таких поверхностных комплексах ослаблена протоном OH -группы и разрушается даже при адсорбции паров воды. Последнее приводит к образованию с помощью водородных связей поверхностных соединений (V) и (VI).

Особенностью структур (V) и (VI) является то, что связь металлокомплекса с функциональной группой носителя осуществляется через молекулу воды. Несмотря на слабое взаимодействие между функциональной группой носителя и центральным атомом, носитель существенно влияет на состав и активность металлокомплексов типа (VI). Это достаточно убедительно было показано нами на примере реакций окисления кислородом монооксида углерода [1, 5, 33-35, 45, 46], фосфина [2, 16, 19, 21], а также разложения озона [69, 82] в присутствии металлокомплексных катализаторов.

В случае углеродных носителей (АУ, УВМ) оба фактора (структура и химические свойства поверхности) существенно влияют на активность НМКК. На углеродных материалах формируются не только комплексы определенного состава

ва, но и происходит активация молекул PH_3 [18, 20, 25, 26, 83] и O_3 [51-53, 55, 61, 64, 84], доступ которых к активным центрам носителя определяется размером пор и величиной удельной поверхности.

Нами впервые разработана теоретическая модель, с помощью которой можно прогнозировать влияние природы носителя со слабыми ионообменными свойствами на состав и каталитическую активность нанесенных металлокомплексов в реакциях обезвреживания токсичных CO , PH_3 и O_3 [1, 2]. При этом необходимо было решить вопросы выбора универсального термодинамического параметра, достаточно легко определяемого и учитывающего совокупность структурных и физико-химических свойств носителей, а также идентификации состава поверхностных металлокомплексов и вклада их в суммарную активность сложных каталитических композиций.

Выбор количественного показателя, учитывающего совокупность структурно-адсорбционных и физико-химических свойств носителя, основывается на представлениях о том, что пористый носитель с нанесенными металлокомплексными соединениями и растворителем (вода) можно рассматривать как концентрированный раствор, в котором носитель, подобно протонной кислоте в растворе, изменяет термодинамическую активность нанесенных компонентов [1, 2]. Для такой гетерогенной системы наиболее простым и легко определяемым количественным термодинамическим показателем является активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$, которую находят с помощью изотерм сорбции водяных паров.

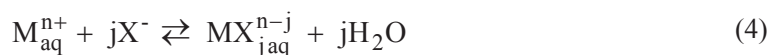
Как следует из данных, приведенных в табл. 2, оксидные носители при одной и той же величине сорбции ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) понижают активность воды в последовательности: SiO_2 (МСМ) > Al_2O_3 (III) > Al_2O_3 (V) > SiO_2 (МСКГ) > Al_2O_3 д/х > ТЗК-М.

Таблица 2

Характеристики оксидных носителей при 25 °С

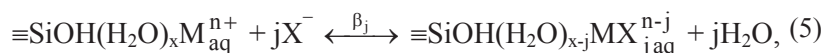
Носитель	$a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$ при $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05$ г/г	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
SiO_2 (МСМ)	0,08	$4 \cdot 10^{-3}$	490,0
SiO_2 (МСКГ)	0,61	$1 \cdot 10^{-3}$	67,0
Al_2O_3 (д/х)	0,65	$1 \cdot 10^{-7}$	120,0
Al_2O_3 (V) (% F = 0, $H_o = 2,28$)	0,5	$6 \cdot 10^{-6}$	148,0
Al_2O_3 (III) (0,3 % F, $H_o = 1,8$)	0,49	$6,3 \cdot 10^{-7}$	250,0
ТЗК-М	0,77	$8 \cdot 10^{-5}$	12,0

Для силикагеля (МСМ), который более, чем другие носители, понижает активность воды, характерны наибольшая активность ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$). Известно свойство протонных кислот в растворе понижать активность воды. При этом, как показано [9], равновесие комплексобразования смещается в сторону формирования насыщенных лигандами комплексов:



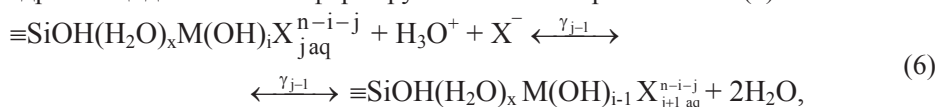
Судя по приведенным в табл. 2 данным, при прочих равных условиях силикагель (МСМ) более других носителей смещает равновесие (4) вправо, т.е. воздействие носителя и протонной кислоты на положение равновесия (4) аналогично.

В рамках предложенной модели в случае SiO_2 поверхностные комплексы образуются согласно равновесию (5):



где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; β_j – константа устойчивости поверхностного комплекса.

Гидроксоацидокомплексы формируются согласно равновесию (6)



где γ – константа протонирования поверхностного комплекса.

Для характеристики равновесия (5) используется величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, а для равновесия (6) – величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значения указанных соотношений, тем более насыщенные по лиганду X металлокомплексы образуются (равновесия смещаются вправо).

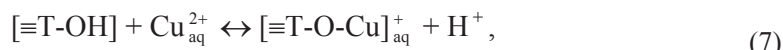
Достаточно трудной задачей является нахождение последовательных констант равновесных стадий (5) и (6), с помощью которых можно характеризовать состав поверхностных комплексов. Нами разработан кинетический метод, хорошо зарекомендовавший себя при исследовании реакций комплексообразования в растворе, с помощью которого можно определить константы устойчивости комплексов, формирующихся по реакциям (5) и (6), а также кинетические константы, характеризующие реакционную (каталитическую) активность комплексов определенного состава. С учетом аналогии процессов комплексообразования, протекающих в растворе и на поверхности оксидного носителя по реакции (5), оправдано использование известных термодинамических констант устойчивости растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений типа VI. Поскольку сведения о константах устойчивости растворенных и нанесенных комплексов противоречивы и не всегда имеет место полный набор констант, при идентификации состава комплексов на SiO_2 сравнивали не только значения констант устойчивости, но и учитывали область варьирования концентрации (активности) X-лигандов и активности воды, т.е. принимали во внимание соотношение $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, определяющее, согласно диаграмме распределения, область нахождения той или иной комплексной формы. В каждом конкретном случае задача состоит в правильном выборе последовательных констант устойчивости растворенных комплексов для расчета и построения диаграммы распределения комплексных форм. Во многих случаях воспользоваться известными диаграммами распределения металлокомплексов не представляется возможным, так как при расчете последовательных констант устойчивости либо не учитывалось влияние физико-химических свойств концентрированных растворов на процессы комплексообразования, а именно, значительное понижение активности воды при высоких концентрациях HClO_4 и HCl [2], либо использовались малообоснованные допущения о коэффициентах активности реагирующих веществ. В этом случае по методикам [2, 9] производилась обработка литературных данных и рассчитывались

диаграммы распределения металлокомплексов. Адекватность предложенной модели, учитывающей влияние структурно-адсорбционных и физико-химических свойств оксидных носителей на механизм формирования и состав поверхностных комплексов типа VI, подтверждена нами при проведении сравнительного анализа состава и реакционной способности растворенных и нанесенных на оксидные носители комплексных соединений в реакции (1)-(3) [11, 16, 30, 82, 85, 86].

Применение в качестве носителей металлокомплексных соединений природных сорбентов – цеолиты, слоистые алюмосиликаты и дисперсные кремнеземы показало, что из-за переменного состава природных сорбентов и множества других факторов прогнозирование их влияния на активность НМКК является довольно сложной задачей.

По нашему мнению [39-48, 82, 87-93], помимо компонентного состава катализатора, к наиболее важным факторам относятся: цеолитовая структура (топология цеолитового каркаса; геометрические размеры входных окон, каналов); фазовый состав и соотношение фаз; соотношение $n\text{Si}/n\text{Al}$; условия сорбции ионов переходных металлов; форма их нахождения; топографические места локализации M^{n+} и возможность их координации с другими лигандами; кислотные свойства цеолитов, возможность доступа других реагентов, например, газообразных молекул, к местам локализации иона M^{n+} ; наличие других катионов и анионов, влияющих не только на локализацию ионов M^{n+} и их координационное окружение, но и на подвижность ионов вообще и ионов водорода, в особенности.

При этом в случае формирования биметалльных комплексных соединений существенную роль играет способность природных сорбентов избирательно адсорбировать ионы металлов [40, 47, 87]. Так, например, из смешанных растворов, содержащих K_2PdCl_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, медь(II) адсорбируется избирательно кислотномодифицированными образцами базальтового туфа (Н-БТ), клиноптилолита (Н-CLI), морденита (Н-MOR) и дисперсным кремнеземом трепелом. Это приводит к тому, что медь(II) по ионообменным реакциям (7) и (8) прочно закрепляется на активных центрах указанных носителей



а палладий(II) связывается в комплексы с медью(II) по следующим реакциям



Комплексный фрагмент PdL_j слабо связан с поверхностной медью(II) через молекулу воды, поэтому изменение состава лигандного окружения палладия(II) осуществляется так, как для носителей со слабыми ионообменными свойствами.

Таким образом, разработанные нами методологические подходы, объясняющие роль носителя в формировании поверхностных комплексов, носят общий характер, однако, с учетом особенностей носителей, механизмы реакций поверхностного комплексообразования следует конкретизировать.

4. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода

Несмотря на кажущееся многообразие катализаторов окисления монооксида углерода кислородом, они разрабатывались, главным образом, для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и только оксидные типа го-палита и нанесенные металлические (в основном Pt и Pd) катализаторы используются в противогазах и системах жизнеобеспечения, например, в подводных лодках [1]. Исследование У.Г. Ллойда [94] свидетельствовало о том, что импрегнирование некоторых носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , АУ, молекулярные сита) растворами солей Pd(II) и Cu(II) не привело к повышению активности и стабильности катализатора. Например, в случае носителя SiO_2 время контакта, необходимое для обеспечения 100 % степени очистки воздуха от CO, составляло 200 с. При этом катализатор в ходе реакции быстро дезактивировался в результате перехода Pd(II) в Pd^0 . В основу разработки НМКК окисления монооксида углерода кислородом были положены опыт в области исследования кинетики окисления CO в присутствии растворенных комплексов Pd(II) и Cu(II) – наиболее перспективной системы [95], а также теоретические представления о механизме редокс-реакций с участием металлокомплексов [8, 9].

Для оптимизации состава катализатора необходимо было изучить влияние на кинетику реакции (2) различных факторов: природы лигандов и изменения состава комплексов палладия(II) в зависимости от концентрации лигандов и физико-химических свойств оксидного носителя; соотношения Pd(II) : Cu(II) и функции ионов металлов в бифункциональном катализаторе Pd(II)-Cu(II); термодинамического соотношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$ или $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$, отражающего влияние природы носителя со слабыми ионообменными свойствами на состав поверхностных комплексов.

Наши первые исследования показали, что в реакции (2) наибольшую активность проявляют смешанные хлоробромидные комплексы Pd(II) и Cu(II), нанесенные на пористый носитель трепел (ТЗК-М) диатомитового происхождения; природа носителя существенно влияет на активность и стабильность катализатора.

Данные по влиянию природы оксидного носителя, инертного по отношению к молекуле CO, на активность НМКК при одинаковом содержании Pd(II), Cu(II), KBr и воды в образцах представлены в табл. 3.

Таблица 3

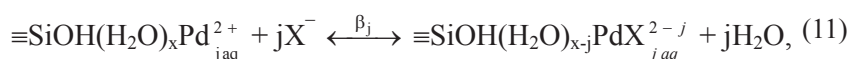
Влияние природы оксидного носителя системы $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ на скорость реакции окисления CO кислородом

Носитель	$W_{\text{ст}} \times 10^2$, моль/л×мин	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, г/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$
$\text{SiO}_2(\text{MCM})$	0,2	0,025	490	4×10^{-3}	0,04	0,82
ТЗК-М	1,0	0,025	12	2×10^{-5}	0,64	4,30
Al_2O_3 (л/х)	3,0	0,025	120	1×10^{-7}	0,42	6,41
Al_2O_3 (V)*	3,5	0,025	148	6×10^{-6}	0,17	4,20
Al_2O_3 (III)**	4,5	0,025	150	$6,3 \times 10^{-7}$	0,26	5,41

* F = 0 %, $H_0 = 2,28$; ** F = 0,3 %, $H_0 = 1,8$

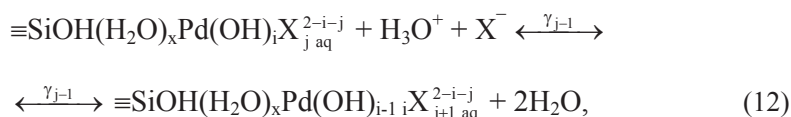
Как видно, скорость каталитической реакции окисления СО изменялась в пределах одного порядка и была наибольшей в случае применения в качестве носителя Al_2O_3 разных марок. Однако при этом катализаторы на Al_2O_3 работали нестабильно. Скорость реакции быстро падала со временем, поскольку процессы восстановления Pd(II) протекали быстрее, чем реакция реокисления, в результате чего накапливался Pd^0 и катализатор терял активность. Катализаторы на носителях SiO_2 и ТЗК-М, напротив, демонстрировали стабильную, но невысокую активность.

Нами впервые разработаны теоретические основы регулирования каталитической активности нанесенных на оксидные носители комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления СО кислородом. Так как Pd(II) и Cu(II) адсорбируются на одних и тех же центрах носителя, то он должен влиять на состав поверхностных комплексов и Pd(II), и Cu(II). Однако, поскольку в биядерных Pd(II)-Cu(II)-катализаторах Pd(II) отвечает за координацию и активацию молекул СО, а термодинамическая устойчивость ацидокомплексов Pd(II) значительно выше, чем ацидокомплексов Cu(II), то нами сделано допущение, что в условиях эксперимента носитель в основном влияет на состав поверхностных комплексов Pd(II). В рамках предложенной модели в случае SiO_2 (МСМ) поверхностные ацидокомплексы Pd(II) образуются согласно равновесию (11):



где X – лиганд (Cl^- , Br^-); β_j – константа устойчивости поверхностного комплекса.

Для гидроксоацидокомплексов Pd(II), в основном формирующихся на ТЗК-М, реализуется равновесие (12)



где γ – константа протонирования поверхностного комплекса.

Для характеристики равновесия (11) использовали величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{X}^-}$, а для равновесия (12) – величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{X}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значение указанных соотношений, тем более насыщенные по лиганду X комплексы Pd(II) образуются (равновесия смещаются вправо).

Такой подход объясняет наблюдающуюся аналогию свойств нанесенных и растворенных комплексов Pd(II) в реакции окисления СО кислородом, а также оправдывает использование известных термодинамических констант устойчивости и диаграмм распределения растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений [1].

В табл. 4 представлена только часть результатов анализа процессов комплексообразования на носителях ТЗК-М и SiO_2 (МСМ) (равновесия (13)-(15)), расчета констант равновесия (γ_3 , γ_4) и кинетических констант (K_2 , K_4), характеризующих активность комплексов установленного состава. Видно, что в зависимости от природы носителя формируются разные по составу комплексы Pd(II), при этом комплекс

$\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Br}_2^{2-}$ /ТЗК-М в два раза активнее комплекса PdClBr_3^{2-} / SiO_2 (МСМ).

Представленные данные свидетельствуют о широких возможностях варьирования каталитической активности нанесенных металлокомплексных катализаторов в реакции окисления СО кислородом за счет изменения природы носителя, соотношения термодинамических активностей воды, лигандов, ионов водорода ($a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-}$), а также соотношения $C_{\text{Pd(II)}}/C_{\text{Cu(II)}}$.

По совокупности проведенных исследований получен ряд активных и стабильных НМКК.

Таблица 4
Сравнительная характеристика нанесенных на ТЗК-М и SiO₂ (MCM) смешанных комплексов Pd(II) в реакции окисления СО

Носитель	Равновесие	$\lg \gamma_j$	Состав активного комплекса; $K_j \times 10^2, \text{e}^{-1}$
ТЗК-М	$\text{Pd(OH)}_2\text{Br}_{2\text{aq}}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_3} \text{Pd(OH)Br}_{3\text{aq}}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (13)$ $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-} \text{ от } 5,0 \text{ до } 4,0$	$\lg \gamma_3 = 5,04$	$\text{Pd(OH)}_2\text{Br}_2^{2-}$ $K_2 = 1,96$
SiO ₂ (MCM)	$\text{Pd(OH)ClBr}_{2\text{aq}}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\gamma_4} \text{PdClBr}_{3\text{aq}}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (14)$ $\text{PdClBr}_{3\text{aq}}^{2-} + \text{Br}^- \xrightleftharpoons{\delta_4} \text{PdBr}_{4\text{aq}}^{2-} + \text{Cl}^- \quad (15)$ $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{Br}^-} \text{ от } 2,9 \text{ до } 3,3$	$\lg \gamma_4 = 3,00$	PdClBr_3^{2-} $K_4 = 0,98$

Среди них смешанные гидроксохлоробромидные комплексы Pd(II) совместно с хлоридными комплексами меди(II) на ТЗК-М использовали в системе очистки воздуха, подаваемого в кабину крановщика алюминиевого производства [1,5,27].

5. Катализаторы низкотемпературного окисления фосфина

Фосфин относится к чрезвычайно опасным газообразным веществам, его предельно допустимая концентрация для рабочей зоны составляет 0,1 мг/м³. Обезвреживание фосфина, исходя из его физико-химических свойств, можно осуществлять каталитическим окислением до фосфорной кислоты либо адсорбцией, в основном, цеолитами и активированными углеродными материалами [2]. Наиболее эффективным при нормальных условиях является окисление фосфина кислородом воздуха с применением металлокомплексных катализаторов, как растворенных, так и нанесенных на различные носители – оксидные и углеродные материалы. Впервые установлено существенное влияние носителей на активность металлокомплексных катализаторов, отражающееся не только на механизме формирования различных по составу поверхностных комплексов, но и на способности,

в случае углеродных носителей, дополнительно активировать молекулу фосфина. Последнее обусловило тот факт, что неактивные в растворе хлоридные комплексы железа(III), нитратные и перхлоратные комплексы меди(II) энергично окисляли фосфин при нанесении указанных комплексов на активированный уголь [20, 83], а катализаторы типа $MCl_2-CuCl_2/УВМ$ ($M = Hg, Pd$) обеспечивали очистку воздуха от фосфина до ПДК [2, 18, 25, 96].

Одним из несомненных достоинств НМКК окисления фосфина по сравнению с жидкофазными катализаторами является отсутствие либо очень низкое содержание минеральных кислот в их составе. Это обуславливает безопасные условия приготовления и эксплуатации катализаторов.

Разработке оптимального состава катализатора, как правило, предшествуют исследования кинетики и механизма реакции, установление состава комплексов, ответственных за катализ. На примере реакции окисления фосфина нами впервые показано подобие механизмов действия гомогенных и гетерогенных катализаторов (НМКК) и отработана теоретическая модель, с помощью которой можно прогнозировать влияние природы носителя на состав и каталитическую активность НМКК. Вопросы, которые при этом необходимо решать, сводятся к следующим:

1. Выбор термодинамического критерия, учитывающего структурно-адсорбционные и физико-химические свойства носителя.
2. Исследование кинетики реакции и получение данных, на основании которых можно рассчитать последовательные константы устойчивости и диаграммы распределения нанесенных на разные носители комплексов.
3. Определение влияния носителя и термодинамической активности нанесенных компонентов на механизм формирования поверхностных ацидокомплексов.
4. Идентификация состава нанесенных комплексов путем сопоставления констант устойчивости и диаграмм распределения, полученных из собственных данных и независимым путем другими методами.
5. Расчет парциальных кинетических констант, характеризующих активность в реакции комплексов определенного состава.

Продemonстрируем применение этой модели на примере реакции (1) в присутствии катализаторов $Cu(II)-Pd(II)/\text{носитель}$ (носитель – SiO_2 (MCM), трепел ТЗК-М)

В опытах по исследованию кинетики реакции (1) изучены сложные системы $CuCl_2-PdCl_2-KCl-H_2O$ ТЗК-М (А) и $CuCl_2-PdCl_2-KCl-H_2O/SiO_2(MCM)$ (В). В табл. 5 представлены данные по влиянию термодинамических параметров (a_{H_2O} , a_{Cl^-}) на редокс-потенциал (φ) систем (А) и (В) и начальную скорость (W_n) реакции.

Видно, что практически в одной и той же области концентраций с увеличением C_{Cl^-} в системах (А) и (В) W_n и $k_{эф}$ изменяются по разному. Для системы (А) (носитель ТЗК-М) начальная скорость и эффективная константа скорости реакции возрастают, а для системы В (носитель SiO_2 (MCM)) проходят через максимум.

Из анализа термодинамических параметров нанесенных компонентов систем (А) и (В) можно сделать такие выводы:

- 1) с увеличением C_{Cl^-} активность воды в обеих системах уменьшается, однако силикагель (MCM) сильнее понижает a_{H_2O} , чем трепел;
- 2) начальный редокс-потенциал (φ_n) в обеих системах изменяется идентично, а высокое значение φ_n свидетельствует о том, что в процессе приготовления нанесенных металлокомплексов степень окисления центрального атома не

изменяется и соответствует паре Cu(II)/Cu(I) в присутствии хлорид-ионов; с увеличением C_{Cl^-} значение φ_n возрастает, что аналогично поведению такой редокс-системы в водном растворе.

Таблица 5

Термодинамические параметры (a_{H_2O} , a_{Cl^-} , φ_n) нанесенных компонентов и кинетические характеристики (W_n , $k_{\text{ф}}$) реакции окисления фосфина кислородом при разных

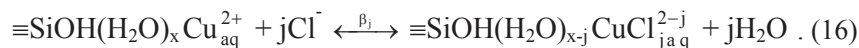
C_{Cl^-} в системах (А) и (В)

$P_{PH_3} = 120 \text{ мг/м}^3$; $P_{O_2} = 20 \text{ об. \%}$; $m_{H_2O} = 0,1 \text{ г/г}$

C_{Cl^-} , моль/л	a_{Cl^-}	a_{H_2O}	φ_n , В	$W_n \times 10^4$, моль/л × мин	$k_{\text{ф}}$, л/моль × мин
Система А: $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O /ТЗК-М $C_{Cu^{2+}} = 0,35$; $C_{Pd^{2+}} = 5,7 \times 10^{-4}$ моль/л.					
0,7	0,6	0,85	0,450	3,7	1,9
1,1	0,9	0,8	0,575	4,0	2,0
1,5	1,2	0,76	0,587	4,4	2,2
1,7	1,4	0,74	0,605	6,0	3,0
1,9	1,5	0,72	0,610	9,8	4,9
2,3	1,8	0,68	0,618	11,0	5,5
2,7	2,1	0,65	0,625	13,5	6,8
3,9	3,1	0,62	0,635	16,0	8,0
Система В: $CuCl_2$ - $PdCl_2$ - KCl - H_2O /SiO ₂ МСМ $C_{Cu^{2+}} = 0,21$; $C_{Pd^{2+}} = 7,2 \times 10^{-4}$ моль/л;					
0,9	0,72	0,20	0,580	18,0	12,0
1,4	1,1	0,11	0,590	22,0	14,6
2,0	1,6	0,09	0,595	30,0	20,0
2,6	2,1	0,07	0,610	34,0	22,6
3,2	2,6	0,06	0,635	29,0	19,3
3,7	3,0	0,05	0,650	24,0	16,0
4,9	3,9	0,03	0,660	15,0	10,0

В бифункциональной Cu(II)-Pd(II)-системе хлорид-ионы оказывают влияние как на состав координационной сферы меди(II) так и палладия(II). Однако исследования кинетики реакции (1) в присутствии монофункциональных систем $CuCl_2$ - KCl /SiO₂ (ТЗК-М) [19, 21] и $PdCl_2$ - KCl /SiO₂ (ТЗК-М) [22] показали, что характер зависимостей совпадает только в случае хлоридных комплексов меди(II). В этой связи в бифункциональной системе мы рассматриваем влияние природы носителя преимущественно на состав хлоридных комплексов меди(II).

Так как силикагель (МСМ) и трепел ТЗК-М относятся к носителям, обладающим слабыми ионообменными свойствами, то хлоридные комплексы меди(II) (поверхностный комплекс типа VI) формируются следующим образом:



На положение равновесия (16) существенно влияют активности хлорид-ионов и воды. Для характеристики равновесия используем величину $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$. Подобно процессам комплексообразования в растворе, чем меньше значение соотношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, тем более насыщенные по хлорид-иону комплексы меди(II) образуются (равновесие смещается вправо). Такой подход объясняет наблюдающуюся аналогичность свойств нанесенных и растворенных комплексов меди(II) в реакции окисления фосфина кислородом, а также оправдывает использование известных термодинамических констант устойчивости растворенных комплексов для установления состава нанесенных координационных соединений. Для сопоставления полученных кинетических данных строили зависимости в координатах $\lg k_{\text{эф}} - \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, где $k_{\text{эф}} = W_{\text{н}}/C_{\text{Cu(II)}} \times C_{\text{Pd(II)}}$ (рис. 1).

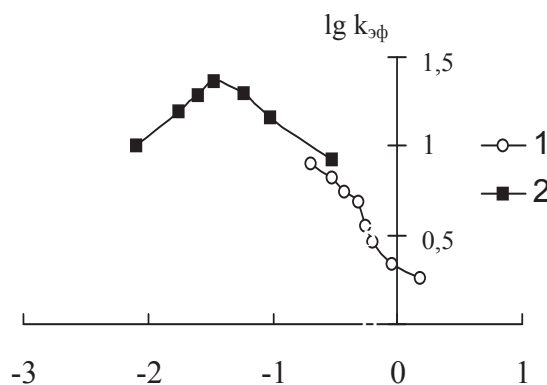


Рис. 1 Логарифмическая зависимость $k_{\text{эф}}$ окисления фосфина кислородом в присутствии хлоридных комплексов Cu(II)-Pd(II), нанесенных на ТЗК-М (1) и SiO₂ (2), от отношения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ ($T=298\text{ K}$, $C_{\text{PH}_3} = 120\text{ мг/м}^3$)

Видно, что с уменьшением $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ кривая 1 для носителя ТЗК-М дополняет кривую (2) для носителя SiO₂ (МСМ). Так как величина $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ характеризует область нахождения разных по составу хлоридных комплексов меди(II), можно заключить, что на исследуемых носителях формируются разные по составу, а следовательно, по активности хлоридные комплексы меди(II). Данные рис. 1 использовали для расчета последовательных констант устойчивости (α_j) нанесенных хлоридных комплексов меди(II), по которым с привлечением литературных данных о термодинамических константах устойчивости и диаграмме распределения растворенных комплексов $\text{CuCl}_{\text{jaq}}^{2-j}$ [2] осуществляли идентификацию состава ответственных за катализ нанесенных на ТЗК-М и SiO₂ (МСМ) хлоридных комплексов меди(II) (табл. 6).

Значения констант устойчивости нанесенных хлоридных комплексов меди(II) согласуются между собой и найденными из независимых данных для растворенных и нанесенных на SiO₂ и ТЗК-М. Образование комплексов меди(II) с числом хлорид-ионов больше четырех подтверждается методами оптической спектроскопии – в системе $\text{CuCl}_2\text{-LiCl-SiO}_2$ (Al_2O_3) обнаружены комплексы состава CuCl_6^{4-} [21].

Таблица 6

Термодинамические (α_j) и парциальные кинетические константы (K_j)
хлоридных комплексов меди(II)

Носитель	Состав комплексов	Константы устойчивости		Кинетические константы, $K_j \times 10^{-4}$, л ² /(моль ² ×с)
		Расчет	Лит. источник	
ТЗК-М	CuCl_2	$\alpha_2 = 3,1$	$\alpha_2 = 1,95$	$K_2 = 0,33$ $K_3 = 1,6$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,1$	$\alpha_3 = 0,72$	
SiO_2 (МСМ)	CuCl_2	$\alpha_2 = 6,8$	$\alpha_2 = 4,1$	$K_3 = 1,43$ $K_4 = 3,1$
	CuCl_3^-	$\alpha_3 = 0,2$	$\alpha_3 = 0,2$	
	CuCl_4^{2-}	$\alpha_4 = 2,4 \times 10^{-2}$	$\alpha_4 = 0,5 \times 10^{-2}$	
	CuCl_5^{3-}	$\alpha_5 = 1,2 \times 10^{-3}$	$\alpha_5 = 1,0 \times 10^{-3}$	

В соответствии со значениями парциальных кинетических констант (K_j) каталитическая активность комплексов возрастает в ряду: $\text{CuCl}_2 < \text{CuCl}_3^- < \text{CuCl}_4^{2-} < \text{CuCl}_5^{3-}$.

Аналогичные результаты получены при исследовании кинетики реакции (1) в присутствии катализатора $\text{Cu(II)-Hg(II)/SiO}_2$ (или ТЗК-М). Полученные данные можно использовать как модельные для прогнозирования каталитической активности хлоридных комплексов меди(II) и палладия(II) в реакции окисления фосфина кислородом, нанесенных на любые оксидные носители, для которых ионообменные свойства выражены слабо. Для этого необходимо определить значения $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ и воспользоваться диаграммой распределения хлоридных комплексов меди(II), рассчитанной исходя из приведенных в табл. 6 термодинамических констант устойчивости.

Показано [2, 27], что наибольшую эффективность и стабильность в реакциях низкотемпературного окисления микроконцентраций фосфина кислородом проявляют бифункциональные катализаторы – хлоридные комплексы меди(II)-палладия(II) и меди(II)-ртути(II), нанесенные на углеродные волокнистые материалы, важным достоинством которых является также способность к улавливанию паров фосфора, оксида фосфора(V) и фтористого водорода, содержащихся в отходящих газах фосфорного производства.

Вопросы оптимизации состава катализатора – выбор УВМ, природа и соотношение компонентов катализатора являются чрезвычайно важными для получения катализаторов с максимальным временем защитного действия от фосфина, концентрация которого в воздухе не превышает 15 ПДК (1,5 мг/м³).

Технологические аспекты получения таких катализаторов с хорошо воспроизводимыми свойствами освещены в работе [26]. Активность катализаторов оценивали по времени защитного действия ($\tau_{\text{ПДК}}$) – времени, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от фосфина до ПДК. Детально изучено вли-

яние физико-химических и структурно-адсорбционных свойств УВМ, природы и соотношения наносимых компонентов на $\tau_{\text{ПДК}}$. Так катализатор состава $\text{CuCl}_2/\text{УВМ}$ только в течение 20 часов обеспечивал очистку воздуха от фосфина до ПДК. Для повышения его активности и стабильности в состав дополнительно вводят сокатализаторы Me(II)-Pd(II) , Hg(II) или иодид-ион. В табл. 7 представлены результаты испытания катализатора состава $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2$, нанесенного на УВМ, отличающихся параметрами пористой структуры и содержанием основных групп поверхности.

Таблица 7

Влияние структурно-адсорбционных и физико-химических характеристик УВМ, полученных на основе одного исходного материала, на время защитного действия катализатора $\text{CuCl}_2\text{-HgCl}_2/\text{УВМ}$
 $C_{\text{CuCl}_2} = 16,0$, $C_{\text{HgCl}_2} = 0,4$ г/м², $C_{\text{PH}_3} = 1,5$ мг/м³, $U = 4,4$ см/с, $\varphi_{\text{ГВС}} = 60$ %; $t = 25$ °С

Образец УВМ	Параметры пористой структуры, см ³ /г			$A_{\text{осп}}$ (ммоль/г)	$\tau_{\text{ПДК}}$ ч
	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	V_{Σ}		
УВМ-1	0,192	0,06	0,564	0,40	5,0
УВМ-2	0,278	0,10	0,708	0,35	8,0
УВМ-3	0,288	0,15	0,768	0,45	40,0
УВМ-4	0,297	0,15	0,787	0,40	76,0
УВМ-5	0,352	0,18	0,872	0,50	90,0

По мере активирования УВМ развивается микро- и мезопористость, а также растет суммарный объем пор при практически постоянном объеме макропор; изменение содержания основных поверхностных групп не носит регулярный характер, а содержание кислотных групп составляет всего лишь 0,05-0,1 ммоль/г. Как видно, с возрастанием $V_{\text{ми}}$ от 0,192 до 0,352 см³/г $\tau_{\text{ПДК}}$ катализаторов увеличивается. Однако дальнейшее активирование УВМ нежелательно, так как это сопровождается ухудшением их физико-механических свойств. Природа функциональных групп УВМ существенно влияет на активность катализатора.

Установлено, что на УВМ с преобладанием основных групп формируются более активные Cu(II)-Hg(II) -катализаторы. Защитные свойства катализатора определяются не только структурно-адсорбционными параметрами и химическими свойствами поверхности УВМ, но и природой, а также соотношением компонентов катализатора.

Показано, что в области C_{CuCl_2} от 12,0 до 16,0 и $C_{\text{HgCl}_2} \sim 0,25$ г/м² катализатор состава $\text{HgCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{УВМ}$ обеспечивает защитное действие от фосфина в течение 80-90 часов. Катализатор указанного состава прошел санитарно-химические и токсикологические испытания и был признан пригодным для применения в СИЗОД.

6. Катализаторы низкотемпературного разложения озона

Озон (O_3) – бесцветный, резко пахнущий газ; чрезвычайно токсичное вещество, 1 класса опасности, предельно-допустимая концентрация которого в воздухе рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$), среднесуточная ($\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$) для воздуха населенных мест составляет соответственно 0,1; 0,003 мг/м³. Токсичность определяется сильными

окислительными свойствами озона и генерируемых в ходе реакций радикалов. Особенно уязвимыми являются легкие, в которых под действием озона изменяется активность ряда ферментов, нарушается соотношение нуклеиновых кислот, развивается фиброз и хроническая пневмония [12].

Многообразие источников выделения озона, различное содержание его в загрязненном воздухе, наличие других примесей, существенно влияющих на процесс разложения озона, требуют в каждом отдельном случае конкретного решения при выборе методов его обезвреживания. Ведущее место занимают каталитические.

Судя по результатам анализа [12,13,49] в состав низкотемпературных катализаторов разложения озона, кроме тех, которые содержат металлы платиновой группы, наиболее часто входят соединения марганца (MnO_2 , Mn^{2+}), меди (CuO , Cu^{2+}) и кобальта (CoO). В ряде случаев – это катализаторы гопкалитового типа, которые успешно применяются не только для разложения озона, но и низкотемпературного окисления CO [1]. В наших работах показана возможность варьирования активности комплексов MeL_j^{n-j} ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , VO^{2+} ; L – лиганды: H_2O , NO_3^- , Cl^- ; основания Шиффа; N -, S -, N,O - и N,S – органические лиганды) в реакции с озоном путем изменения природы носителя и способа закрепления металлокомплексов на носителях (SiO_2 , аэросил, АУ, УВМ) – адсорбция, импрегнирование, прививка поверхностного лиганда; варьирования соотношения Me:L , а также природы Me и L .

С учетом практической направленности исследований и экономической целесообразности прокомментируем данные по разработке адсорбционных и импрегнированных Cu(II) -, Co(II) -, Mn(II) -катализаторов с ацидолигандами ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, Cl^-) во внутренней координационной сфере.

Для обоснования состава металлокомплексного катализатора, предназначенного для противогазового фильтра в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека (малогабаритные установки санитарной очистки воздуха, встраиваемые фильтры-кассеты, СИЗОД, например, респираторы) необходимо было: определить природу (состав и строение) активного центра адсорбционных и пропиточных Me^{2+} -катализаторов ($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}$, Co , Mn); изучить кинетику и механизм разложения озона, нанесенными на инертный (SiO_2) и активный (АУ) по отношению к озону носитель.

Адсорбционным методом исследования равновесий на границе раздела фаз: оксидный носитель – водный раствор соответствующих солей MeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- ; $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}$, Co , Mn), методами ЭПР и спектроскопии диффузного отражения определены условия формирования мооядерных поверхностных комплексов [56,57,60,90], которые по результатам кинетических исследований обнаружили более высокую каталитическую активность.

В реакции разложения озона адсорбционные ($\text{CoX}_2/\text{SiO}_2$) и пропиточные $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторы ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} ; $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^-) проявляют общие свойства: 1) на кинетику разложения озона существенно влияет соотношение $[\text{Me}^{2+}]/[\text{O}_3]$, варьирование которого приводит к изменению не только кинетических, но и стехиометрических параметров реакции; 2) на начальном этапе кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по озону, а ко времени 50%-ного превращения озона порядок реакции изменяется, что свидетельствует о развитии радикально-цепных реакций; наличие $\text{OH}^\bullet$ -радикала обнаружено во всех случаях с помощью тестовой реакции с изобутанолом; 3) число каталитических циклов

уменьшается с возрастанием степени заполнения поверхности носителя Me^{2+} -ионами; активными центрами являются мооядерные ацидокомплексы кобальта(II), меди(II), марганца(II), наличие которых подтверждается адсорбционными измерениями, электронными спектрами диффузного отражения и ЭПР; 4) активность катализаторов зависит от природы центрального атома и ацидолигандов, а также способ получения катализатора – адсорбционный или метод импрегнирования, что в конечном итоге влияет на механизм формирования поверхностных комплексов.

На основании данных табл. 8 установлены ряды активности катализаторов при условии постоянного лиганда:

адсорбционные $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{пропиточные } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$;
 адсорбционные $\text{CoCl}_2 < \text{пропиточные } \text{CoCl}_2 < \text{CuCl}_2 < \text{MnCl}_2$;
 и постоянного центрального атома: $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 < \text{MeCl}_2$.

Таблица 8
Сравнительные данные по активности (K_p) адсорбционных и пропиточных $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторов разложения озона на начальном этапе реакции

Катализаторы $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$	C_{MeX_2} , моль/г	k_1 , с ⁻¹	K_p , г/моль×с
Адсорбционные			
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$5,5 \times 10^{-5}$	$0,7 \times 10^{-3}$	12,0
CoCl_2	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	23,0
Пропиточные			
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	16,0
CoCl_2	$1,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-3}$	70,0
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-4}$	55,0
CuCl_2	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^2$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^3$
MnCl_2	$1,0 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^3$

Наряду с общими свойствами для $\text{MnX}_2/\text{SiO}_2$ -катализатора отмечены особенности: 1) с увеличением соотношения $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{O}_3]$ изменяется стехиометрия реакции окисления Mn(II); 2) в результате озонирования при $C_{\text{Mn(II)}} \geq 4,0 \times 10^{-5}$ моль/г на поверхности SiO_2 формируется оксид Mn(IV), обеспечивающий вторичный каталитический эффект и стационарное разложение озона; 3) хлорид-ионы практически не влияют на процесс разложения озона при условии образования MnO_2 , что указывает на изменение механизма реакции.

На основании данных по кинетике разложения озона в присутствии $\text{MeX}_2/\text{SiO}_2$ -катализаторов ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) показаны способы регулирования их активности за счет изменения соотношения $[\text{Me}^{2+}]/[\text{O}_3]$ и введения ацидолигандов, повышающих число каталитических циклов, отнесенных к иону металла.

Оценка возможности использования таких катализаторов для очистки воздуха от микроконцентраций озона в средствах защиты окружающей и внутренней среды человека показала их не перспективность из-за большого расхода ($16,7$ кг $\text{MnCl}_2/\text{SiO}_2$ -катализатора для снаряжения фильтровентиляционной установки

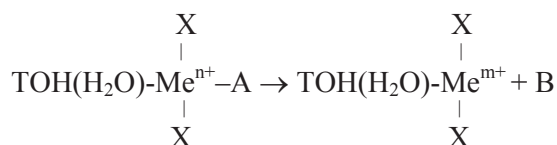
ФВУ-СА-100) и непродолжительного времени защитного действия (~24 часа). С учетом предложенного механизма (участие $\text{OH}^\bullet$ -радикалов в процессе), улучшение свойств нанесенных металлокомплексных катализаторов разложения озона достигнуто путем подбора носителя, стабилизирующего $\text{OH}^\bullet$ -радикалы, которые непосредственно участвуют в разложении озона. К таким относятся углеродные материалы – активированные угли [53] и углеродные волокнистые материалы [25, 51, 52, 54, 55, 59, 61, 64].

7. Общие представления о механизме каталитического действия НМКК

Несмотря на особенности протекания реакций (1)-(3) в присутствии разных НМКК, механизмы которых подробно описаны нами в оригинальных статьях, обзорах и монографиях, можно выделить общие основополагающие стадии: 1) формирование поверхностного металлокомплекса; 2) образование промежуточного комплекса и внутрисферные превращения в нем реагирующих молекул; 3) регенерация катализатора.

Возможные реакции на стадии 1 (стадия формирования поверхностных металлокомплексных соединений) описаны выше.

2. *Стадия внутрисферного превращения.* При координации молекул А (CO , PH_3 , O_3) происходят внутрисферные редокс-превращения по схеме



где В – продукты одноэлектронного превращения токсичных веществ. В зависимости от природы А центральный атом Ме изменяет степень окисления (для А = CO и PH_3 $n > m$, для O_3 $n < m$). В переносе электрона между центральным атомом и координированной молекулой А участвует лиганд X, поэтому, изменяя его природу, можно существенно изменять активность НМКК.

3. *Стадия регенерации катализатора.* Регенерация металлокомплекса в случае реакций (1), (2) осуществляется кислородом воздуха, а в случае реакции (3) – промежуточными продуктами разложения озона, которые обладают восстановительными свойствами, например $\text{HO}_2^\bullet$, H_2O_2 , а для пар $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}$ с высоким потенциалом – и молекулами воды.

Литература

1. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
2. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
3. Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С. 48-52.
4. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Абрамова Н.Н., Ракитский А.С. Каталитическое окисление фосфина // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С. 200-217.

5. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературное каталитическое окисление монооксида углерода кислородом // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса., 2002. – С.180-199.
6. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Литвинская В.В., Федорова Г.Ф., Воложин Л.М. Респиратор для работников фосфорной промышленности // Безопасность труда в пром-сти. – 1989. – № 3. – С. 40-41.
7. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Низкотемпературное разложение озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2141-2144.
8. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
9. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А., Ракитская Т.Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). – Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. – 245 с.
10. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Васильева Е.К., Гранатюк И.В. Механизмы окисления озона ионов переходных металлов в водных растворах. Одесса: Деп. УкрИНТЭИ № 1254-Ук, 1994.
11. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металло-комплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 4. – С. 3-18.
12. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Низкотемпературное каталитическое разложение озона // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. пр-ве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 237-254.
13. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, вип. 7-8. Хімія. – С.13-22.
14. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО, 1980. – 191 с.
15. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
16. Ракитская Т.Л., Кошелева Н.Н., Школьников О.Л. Каталитическая активность растворенных и нанесенных бромидных комплексов меди(II) // Координац. химия. – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 355-358.
17. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Окисление фосфина кислородом в присутствии иодид-ионов, катализируемое нанесенными хлоридными комплексами меди(II) // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1983. – Т. 26, № 11. – С. 1334-1338.
18. Ракитская Т.Л., Литвинская В.В., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Попова Н.А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик углеродного волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. приклад. химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415-1417.
19. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Поклад Н.С., Редько Т.Д. Окисление фосфина кислородом, катализируемое нанесенными на силикагель хлоридными комплексами Cu(II) // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 4. – С. 872-875.
20. Ракитская Т.Л., Костюкова И.С., Редько Т.Д. Окисление фосфина хлоридными комплексами Fe(III), нанесенными на активированный уголь // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 6. – С.1501-1503.
21. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II) в реакции окисления фосфина кислородом // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 5. – С.1084-1088.
22. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Паина В.Я. Взаимодействие фосфина с нанесенными на трепел хлоридными комплексами Pd(II) // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1990. – Т. 33, № 3. – С. 19-22.
23. Ракитская Т.Л., Новицок Е.Д. Низкотемпературное окисление фосфина нанесенными на силикагель комплексами железа(III) // Журн. приклад. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 652-655.
24. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Взаимодействие фосфина с нанесенными на трепел хлоридными комплексами ртути(II) // Журн. приклад. химии. – 1991. – Т. 64, № 10. – С. 2166-2169.
25. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Редько Т.Д., Абрамова Н.Н., Литвинская В.В. Низкотемпературные катализаторы для очистки воздуха от микроконцентраций фосфина // Журн. приклад. химии. – 1997. – Т. 70, № 3. – С. 466-470.
26. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Редько Т.Д., Абрамова Н.Н. Технологические особенности производства катализаторов низкотемпературного окисления фосфина // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 6. – С. 16-19.

27. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Экологический катализ: теория и практика // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, вип. 3-4. – С.26-40.
28. Ракитская Т.Л., Редько Т.Д., Волкова В.Я. Кинетика и механизм окисления фосфина нанесенными на активированный уголь комплексами меди(II) с нитратными лигандами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, № 2-3. – С. 98-107.
29. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Паина В.Я. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металлокомплексных катализаторов // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 7. – С. 1007-1010.
30. Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т. 13, № 10. – С. 1393-1397.
31. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Состав нанесенных на силикагель комплексов Pd(II) и их каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 7. – С. 49-52.
32. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Влияние содержания воды на каталитическую активность нанесенных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31, № 2. – С. 371-375.
33. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Состав и каталитическая активность нанесенных на силикагель хлоридных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода кислородом // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 34, № 12. – С. 63-66.
34. Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Низкотемпературное окисление монооксида углерода кислородом, катализируемое нанесенными хлоридными комплексами палладия(II) и меди(II) // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 5-6. – С. 1121-1123.
35. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Очистка отходящих газов сварочного производства от токсичных газообразных веществ: I. Катализаторы окисления монооксида углерода. Одесса, Деп. УкрНИИНТИ № 702-Ук, 1992.
36. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Паина В.Я. Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей //Автомат. сварка. – 1997. – № 2. – С. 42-44, 47.
37. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я. Окиснення монооксиду вуглецю киснем в присутності Pd(II)-Cu(II)-каталізатора, нанесеного на діатомітовий носій // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 153-158.
38. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я. Металлические, оксидные и металлокомплексные катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 6-7. – С. 33-45.
39. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 184-191.
40. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3-4. – С. 80-85.
41. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, № 11. – С. 5-14.
42. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204-208.
43. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
44. Ракитська Т.Л., Патріляк Л.К., Кіосе Т.О., Волкова В.Я. Кислотні та каталітичні властивості системи P(II)-Cu(II)-базальтовий туф // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – № 51. – С. 128-134.
45. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева А.В. Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотномодифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, № 4. – С. 5-11.

46. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Длубовский Р.М., Волкова В.Я. Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотном-модифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1422-1428.
47. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218
48. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом / Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
49. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Очистка отходящих газов сварочного производства от токсичных газообразных веществ: II. Катализаторы разложения озона. Одесса: Деп. УкрНИИНТИ № 701-Ук, 1992.
50. Rakitskaya T.L., Granatyuk I.V., Balavoine G.G.A., Geletii Y.V., Golub A.A., Raskola L.A. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction // «Silica-98»: Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr. – Mulhouse, 1998. – P.653-656.
51. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Разработка материалов и катализаторов для средств защиты органов дыхания от озона // Безопасность труда в пром-сти. – 1993. – № 6. – С. 19-20.
52. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Эннан А.А., Литвинская В.В. Кинетика низкотемпературного разложения озона углеродными волокнистыми материалами // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 763-765.
53. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. Кинетика разложения озона активированными углями // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 1. – С. 103-105.
54. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62-64.
55. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Богинская О.В. Низкотемпературное разложение микроконцентраций озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1996. – Т. 69, № 1. – С. 167-169.
56. Ракитская Т.Л., Гранатюк И.В. Адсорбционные Co(II)-катализаторы низкотемпературного разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1997. – Т. 40, № 1. – С. 14-18.
57. Ракитская Т.Л., Гранатюк И.В., Раскола Л.А. Адсорбционные Me^{III}-катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. держ. ун-ту. – 1998. – № 2. – С. 7-11.
58. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Паина В.Я., Бандурко А.Ю. Гетерогенизированный Cu(II)-SiO₂-катализатор разложения озона // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 46-49.
59. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 703-713.
60. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Y., Balavoine G.G.A., Geletii Y.V., Paina V.Y. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 715-723.
61. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N. 4. – P. 472-487.
62. Rakitskaya T.L., Golub A.A., Ennan A.A., Raskola L.A., Paina V.Y., Bandurko A.Y., Ped' L.L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition // Stud. Surf. Sci. Catal. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – Vol. 130D. – P.3879-3884.
63. Ракитська Т.Л., Голуб О.А., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю., Підмазко А.С., Зуєва І.В., Педь Л.Л., Кудренко В.А. Комплекси ванаділу з іммобілізованим на аеросилі саліцилальміном у реакції низькотемпературного розкладу озону // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 79-82.
64. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Y., Ennan A.A., Paina V.Y., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, No 2. – P. 153-160.
65. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературное разложение озона нанесенным на SiO₂ гексаметилентетра-мином // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. пр-ве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса, 2002. – С. 401-404.
66. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Паскалова С.І. Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель гексаметилентетраміном // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 5-6. – С. 90-97.

67. Ракитська Т.Л., Раскола Л.А., Бандурко О.Ю. Окиснения озоном нанесенного на силикагель марганца(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 5-6. – С. 3-13.
68. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С., Шихалеева Г.Н., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Лобанов В.В. Взаимодействие нанесенного на силикагель гексаметиленetetрамина с озоном // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 135-138.
69. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Сироветник О.В., Янюк И.Л., Ракитский А.С. Исследование защитных свойств от микроконцентраций озона комплексов 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7-8. – С. 14-23.
70. Ракитская Т.Л., Подмазко А.С. Низкотемпературный реагентный метод очистки воздуха от озона // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 1. – С. 171-174.
71. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Голуб О.А., Бандурко О.Ю., Педь Л.Л., Кудренко В.А., Радченко С.О. Комплекси купруму(II) з іммобілізованими на кремнеземі основами Шиффа в реакції розкладу озону // Укр. хім. журн. – 2004. – Т. 70, № 1-2. – С. 16-19.
72. Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Макордей Ф.В., Сироветник О.В. Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, № 6-7. – С. 117-124.
73. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С. Кинетика разложения озона комплексами меди(II) с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальдегид // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 170-179.
74. Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Черноволова З.В. Кинетика разложения озона мелкодисперсным диоксидом марганца // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, № 1. – С. 42-47.
75. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхность SiO_2 комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
76. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С., Раскола Л.А., Голуб А.А. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидроксо-3-метоксибензальминпропилом в реакции разложения озона // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, № 8. – С. 1320-1325.
77. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Бандурко А.Ю. Новые методы синтеза иммобилизованных на различных носителях комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) с основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. Хімія. – С. 14-25.
78. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низкотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 73-92.
79. Ракитська Т., Эннан А., Раскола Л., Труба А., Кітайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – № 51. – С. 135-140.
80. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Радченко Е.А. Разложение озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 15-22.
81. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Кюсе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.
82. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
83. Ракитська Т.Л., Редько Т.Д. Окиснення фосфіну перхлоратними комплексами міді(II), нанесеними на активоване вугілля // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 7, № 7-8. – С. 138-145.
84. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.. Ecological catalysis: theoretical and practical aspects // EERO USAID Symp. Ecol. Chem.: Abstr. – Chişinău, 1995. – P.7.
85. Ракитская Т.Л., Пшеница М.П., Корозникова Л.И. Реакционная способность нанесенных и растворенных комплексов селена(IV) при восстановлении фосфином // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1986. – Т. 29, № 8. – С. 21-26.
86. Ракитская Т.Л., Костюкова И.С., Редько Т.Д. Некоторые особенности окисления фосфина хлоридными комплексами железа(III) // «Каталитические реакции в жидкой фазе»: тез. докл. VII Всесоюз. конф. Ч.3. – Алма-Ата, 1988. – С. 71.
87. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотномодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183-186.

88. Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, № 2. – С. 99-110.
89. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Грищук Г.В., Волкова В.Я. Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
90. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотнo-модифицированным клиноптилолитом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 85-91.
91. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 1-2. – С.10-16.
92. Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Каменска О.В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 14. – С. 91-94.
93. Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Киосе Т.А., Труба А.С., Олексенко Л.П., Волкова В.Я. Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76-80.
94. Заявка 1438557 Великобритания, МКИ B01 J 27/08//B01 D 53/34. Palladium compositions suitable as oxidation catalysts / W.G. Lloyd, D.R. Rowe; Larox Research Corp. (USA). – № 34339/73; Заявл.19.07.73; Оpubл.09.06.76.
95. Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ (орбитальное моделирование). – Алма-та: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
96. Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н. Обоснование выбора СИЗОД для работников фосфорной промышленности // «Средства индивидуальной защиты работающих»: Матер. науч.-техн. конф. – СПб., 1991. – С.45-46.

Стаття надійшла до редакції 09.01.15

Т. Л. Ракитська

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НАНЕСЕНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Узагальнено результати досліджень в галузі розробки нанесених на різні носії металокомплексних каталізаторів. Описано можливі механізми каталітичних редокс-реакцій за участю таких токсичних газоподібних речовин, як фосфін, монооксид вуглецю та озон. Особливу увагу приділено фізико-хімічному обґрунтуванню вибору найбільш придатних носіїв.

Ключові слова: нанесені металокомплексні каталізатори, редокс-реакції, фосфін, монооксид вуглецю, озон

T. L. Rakitskaya

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

THE THEORY OF DEVELOPMENT OF SUPPORTED METAL-COMPLEX CATALYSTS

Some results of the investigations for the purpose of development of supported metal-complex catalysts for phosphine and carbon monoxide oxidation as well as for ozone decomposition are summarized. The activity of such catalysts has been found to depend not only on a nature of a central atom and ligands but also on a nature of supports. The theoretical model explaining mechanisms of surface complex formation taking into account the influence of physicochemical and structural-adsorption properties of the supports (SiO_2 , Al_2O_3 , carbon materials, zeolites, dispersed silicas, lamellar aluminosilicates, etc.) has been proposed. For quantitative description of the support effect, such a thermodynamic parameter as the adsorbed water activity assignable with the help of water vapor adsorption isotherms has been introduced. Successive stability constants of the surface metal complexes have been calculated by the kinetic method and, hence, compositions and partial catalytic activity of the latter have been determined. Taking into account the competitive adsorption of metal ions on the supports, some schemes of formation of surface bimetallic complexes have been suggested. The compositions of the supported metal-complex catalysts have been optimized to meet requirements of their use in respirators and plants for air purification from foregoing gaseous toxicants.

Keywords: supported metal-complex catalysts, redox reactions, phosphine, carbon monoxide, ozone

References

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monookside ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-himicheskie svojstva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
3. Ennan A.A., Rakitskaya T.L. Ulavlivanje i neytralizacija toksichnyh gazoobraznyh veshhestv v svarochnom proizvodstve [Recovery and neutralization of gaseous toxicants in welding]. *Avtomat. svarka*, 2000, no. 1, pp. 48-52 (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Abramova N.N., Rakitskij A.S., Kataliticheskoe okislenie fosfina [Catalytic phosphine oxidation]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 200-217 (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y. Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe okislenie monookside ugleroda kislorodom [Low-temperature catalytic oxidation of carbon monoxide with oxygen]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 180-199 (in Russian).
6. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Red'ko T.D., Litvinskaja V.V., Fedorova G.F., Volozhin L.M. Respirator dlja rabotnikov fosfornj promyshlennosti [A respirator for phosphorous industry workers]. *Bezopasnost' truda v prom-sti*, 1989, no. 3, pp. 40-41 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Litvinskaja V.V. Nizkotemperaturnoe razlozhenie ozona uglerodnymi voloknistymi materialami [Low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Zhurn. priklad. himii*, 1993, vol. 66, no. 9, pp. 2141-2144 (in Russian).

8. Sokol'skij D.V., Dorfman Ja.A. *Kataliz ligandami oksiditel'no-vosstanovitel'nyh reakcij v vodnyh rastvorah* [Catalysis of Redox Reactions by Ligands in Aqueous Solutions]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1972. 336 p. (in Russian).
9. Sokol'skij D.V., Dorfman Ja.A., Rakitskaya T.L. *Protonno-aprotonnyj kataliz (v rastvorah)* [Protonic-Aprotonic Catalysis (in solutions)]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1975. 245 p. (in Russian).
10. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Vasil'eva E.K., Granatyuk I.V. *Mehanizmy okislenija ozonom ionov perehodnyh metallov v vodnyh rastvorah* [Mechanisms of the oxidation of ions of transition metals with ozone]. Odessa, Deposit manuscript UkrINTEI No, 1254-Ук 94, 1994, 18 p. (in Russian).
11. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Raskola L.A., Bandurko A.Ju. *Kataliticheskoe razlozhenie ozona metallokompleksnymi soedinenijami* [Catalytic ozone decomposition with metal-complex compounds]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1999, vol. 42, no. 4, pp. 3-18 (in Russian).
12. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Raskola L.A. *Nizkotemperaturnoe kataliticheskoe razlozhenie ozona* [Low-temperature catalytic ozone decomposition]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferenci «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 237-254 (in Russian).
13. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Raskola L.A. *Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona: sostojanie i perspektivy razrabotki* [Catalysts for the low-temperature ozone decomposition: the state and prospects of their development]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu*, 2002, vol. 7, no. 7-8, pp. 13-22 (in Russian).
14. Ermakov Ju.I., Zaharov V.A., Kuznecov B.N. *Zakreplennye komplekсы na oksisnyh nositeljah v katalize* [Oxide Supports Anchored Complexes in Catalysis]. Nauka SO AN SSSR, Novosibirsk, 1980. 243 p. (in Russian).
15. Hartli F. *Zakreplennye metallokomplekсы. Novoe pokolenie katalizatorov* [Anchored Metal-Complexes, A New Generation of Catalysts]. Mir, Moskva, 1989. 360 p. (in Russian).
16. Rakitskaya T.L., Kosheleva N.N., Shkol'nikova O.L. *Kataliticheskaja aktivnost' rastvorenyh i nanesennyh bromidnyh komplekсов medi(II)* [The catalytic activity of dissolved and supported bromide complexes of copper(II)]. *Koordinac. himija*, 1981, vol. 7, no. 3, pp. 355-358 (in Russian).
17. Rakitskaya T.L., Abramova N.N. *Okislenie fosfina kislorodom v prisutstvii ioidid-ionov, kataliziruemoje nanesennymi hloridnymi kompleksami medi(II)* [Phosphine oxidation with oxygen in the presence of iodide ions catalyzed by supported bromide complexes of copper(II)]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1983, vol. 26, no. 11, pp. 1334-1338 (in Russian).
18. Rakitskaya T.L., Litvinskaja V.V., Abramova N.N., Red'ko T.D., Popova N.A. *Vlijanie adsorbcionno-strukturnykh harakteristik uglerodnogo voloknistogo materiala na aktivnost' katalizatora okislenija fosfina* [The influence of adsorption-structural parameters of a carbon fibrous material on the activity of catalysts for phosphine oxidation]. *Zhurn. priklad. himii*, 1987, vol. 60, no. 6, pp. 1415-1417 (in Russian).
19. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Poklad N.S., Red'ko T.D. *Okislenie fosfina kislorodom, kataliziruemoje nanesennymi na silikagel' hloridnymi kompleksami Cu(II)* [The phosphine oxidation with oxygen catalyzed by silica gel supported Cu(II) chloride complexes]. *Kinetika i kataliz*, 1987, vol. 28, no. 4, pp. 872-875 (in Russian).
20. Rakitskaya T.L., Kostjukova I.S., Red'ko T.D. *Okislenie fosfina hloridnymi kompleksami Fe(III), nanesennymi na aktivirovannyj ugol'* [Phosphine oxidation with activated carbon supported Fe(III) chloride complexes]. *Kinetika i kataliz*, 1987, vol. 28, no. 6, pp. 1501-1503 (in Russian).
21. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Red'ko T.D. *Vlijanie prirody oksidnogo nositelja na sostav i kataliticheskiju aktivnost' hloridnyh komplekсов Cu(II) v reakcii okislenija fosfina kislorodom* [The influence of the oxide support nature on the composition and catalytic activity of Cu(II) chloride complexes in the reaction of phosphine oxidation with oxygen]. *Kinetika i kataliz*, 1989, vol. 30, no. 5, pp. 1084-1088 (in Russian).
22. Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Paina V.Ja. *Vzaimodejstvie fosfina s nanesennymi na trepel hloridnymi kompleksami Pd(II)* [The interaction of phosphine with tripoli supported Pd(II) chloride complexes]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1990, vol. 33, no. 3, pp. 19-22 (in Russian).
23. Rakitskaya T.L., Novicjuk E.D. *Nizkotemperaturnoe okislenie fosfina nanesennymi na silikagel' kompleksami zheleza(III)* [The low-temperature phosphine oxidation by silica gel supported iron(III) complexes]. *Zhurn. priklad. himii*, 1990, vol. 63, no. 3, pp. 652-655 (in Russian).
24. Rakitskaya T.L., Abramova N.N. *Vzaimodejstvie fosfina s nanesennymi na trepel hloridnymi kompleksami rtuti(II)* [The interaction of phosphine with tripoli supported mercury(II) chloride complexes]. *Zhurn. priklad. himii*, 1991, vol. 64, no. 10, pp. 2166-2169 (in Russian).
25. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Red'ko T.D., Abramova N.N., Litvinskaja V.V. *Nizkotemperaturnye katalizatory dlja ochistki vozduha ot mikrokoncentracij fosfina* [Low-temperature catalysts for air purification from phosphine microconcentrations]. *Zhurn. priklad. himii*, 1997, vol. 70, no. 3, pp. 466-470 (in Russian).

26. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Red'ko T.D., Abramova N.N. Tehnologicheskie osobennosti proizvodstva katalizatorov nizkotemperaturnogo okislenija fosfina [Technological features of the manufacture of catalysts for the low-temperature phosphine oxidation]. *Jenergoteh. resursosber.*, 1998, no. 6, pp. 16-19 (in Russian).
27. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Jekologicheskij kataliz: teorija i praktika [Environmental catalysis: theory and practice]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija.*, 2003, vol. 8, no. 3-4, pp. 26-40 (in Russian).
28. Rakitskaya T.L., Red'ko T.D., Volkova V.Ja. Kinetika i mehanizm okislenija fosfina nanesennymi na aktivirovannyj ugol' kompleksami medi(II) s nitratnymi ligandami [The kinetics and mechanism of phosphine oxidation by activated carbon supported copper(II) complexes with nitrate ligands]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2004, vol. 9, no.2.-3, pp. 98-107 (in Russian).
29. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Paina V.Ja. O nizkotemperaturnom okislenii okisi ugleroda v prisutstvii nanesennyh metallokompleksnyh katalizatorov [On the low-temperature carbon oxide oxidation over supported metal-complex catalysts]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1978, vol. 21, no. 3, pp. 1007-1010 (in Russian).
30. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja., Ennan A.A. Sostav i kataliticheskaja aktivnost' gidroksobromidnyh kompleksov palladija(II) v reakcijah okislenija monooksida ugleroda [The composition and catalytic activity of hydroxobromide palladium(II) complexes in reactions of carbon monoxide oxidation]. *Koordinac. himija*, 1987, vol. 13, no. 10, pp. 1393-1397 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Sostav nanesennyh na silikagel' kompleksov Pd(II) i ih kataliticheskaja aktivnost' v reakcii okislenija monooksida ugleroda [The composition of silica gel supported Pd(II) complexes and their catalytic activity in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1988, vol. 31, no. 7, pp. 49-52 (in Russian).
32. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Vlijanie soderzhaniya vody na kataliticheskiju aktivnost' nanesennyh kompleksov Pd(II) i Cu(II) v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The influence of the water content on the catalytic activity of supported Pd(II) and Cu(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Kinetika i kataliz*, 1990, vol. 31, no. 2, pp. 371-375 (in Russian).
33. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Sostav i kataliticheskaja aktivnost' nanesennyh na silikagel' hloridnyh kompleksov palladija(II) v reakcijah okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The composition and catalytic activity of silica gel supported Pd(II) chloride complexes in reactions of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1991, vol. 34, no. 12, pp. 63-66 (in Russian).
34. Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Nizkotemperaturnoe okislenie monooksida ugleroda kislorodom, kataliziruemoje nanesennymi hloridnymi kompleksami palladija(II) i medi(II) [The low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen catalyzed by supported chloride complexes of palladium(II) and copper(II)]. *Kinetika i kataliz*, 1992, vol. 33, no. 5-6, pp. 1121-1123 (in Russian).
35. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. Ochistka othodjashchih gazov svarochnogo proizvodstva ot toksichnyh gazoobraznyh veshhestv: I. Katalizatory okislenija monooksida ugleroda [The cleaning of welding off gases from gaseous toxicants. I. Catalysts for carbon monoxide oxidation]. Odessa, Deposit manuscript UkrNIINTI No, 702-Ukr94, 1992, 18 p. (in Russian).
36. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Paina V.Ja. Katalizatory nizkotemperaturnogo okislenija monooksida ugleroda dlja ochistki svarochnykh ajerozolej [Catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation in the cleaning of welding aerosols]. *Avtomat. svarka*, 1997, no. 2, pp. 42-44,47 (in Russian).
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Volkova V.Ja. Okysnennja monooksydu vuglecju kysnem v prysutnosti Pd(II)-Cu(II)-katalizatora, nanesenogo na diatomitovyj nosij [The carbon monoxide oxidation with oxygen over the diatomite supported Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2003, vol. 8, no. 7-8, pp. 153-158 (in Ukrainian).
38. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Metallicheskie, oksidnye i metallokompleksnye katalizatory nizkotemperaturnogo okislenija monooksida ugleroda kislorodom [Metal, oxide and metal-complex catalysts in the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2004, vol. 9, no. 6-7, pp. 33-45 (in Russian).
39. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Vlijanie dealjuminirovanija prirodnoho ceolita na aktivnost' Pd(II)-Cu(II)-katalizatora okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The influence of the natural zeolite dealumination on the activity of a Pd(II)-Cu(II) catalyst for the carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 184-191 (in Russian).
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. Adsorbcionnye svojstva bazal'tovogo tufa i kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na nem acidokompleksov v reakcii okislenija monooksida ugleroda [Adsorption properties of basalt tuff and the catalytic activity of acid complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Ukr. him. zhurn.*, 2008, vol. 72, no. 3-4, pp. 80-85 (in Russian).

41. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Volkova V.Ja., Barbul O.L. Obg'runtuvannja sposobu oderzhannja katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) i bazal'tovogo tufu dlja nyz'kotemperaturnogo okysnennja monoooksydu vuglecju kysnem [The foundation of a method for obtaining a catalyst based on Pd(II), Cu(II), and basalt tuff for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 11, pp. 5-14 (in Ukrainian).
42. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloshchuk L.P., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja., Reznik L.I. Vlijanie kislotnogo modifizirovanija bazal'tovogo tufa na kataliticheskuju aktivnost' zakreplennyh acidokompleksov palladija(II) i medi(II) v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislorodom vozduha [The influence of acid modification of basalt tuff on the catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acido complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 204-208 (in Russian).
43. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. Ispol'zovanie prirodnyh aljmosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Jenergoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian).
44. Rakyts'ka T.L., Patryljak L.K., Kiose T.O., Volkova V.Ja. Kyslotni ta katalitychni vlastyvyosti systemy Pd(II)-Cu(II)-bazal'tovyj tuf [Acidic and catalytic properties of a Pd(II)-Cu(II)-basalt tuff system]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51, pp. 128-134 (in Ukrainian).
45. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Verbeckaja T.G., Zrjutina A.M., Kameneva A.V. Vlijanie vlagosoderzhannja na aktivnost' zakreplennogo na kislотно-modifizirovannom klinoptilolite Pd(II)-Cu(II)-katalizatora v reakcii nizkotemperaturnogo okislenija monooksida ugleroda [The water content influence on the activity of the acid-modified clinoptilolite anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 5-11 (in Russian).
46. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Lucenko L.V., Dlubovskij R.M., Volkova V.Ja. Vlijanie soderzhannja vody na aktivnost' zakreplennogo na kislотно-modifizirovannom bazal'tovom tufe Pd(II)-Cu(II)-katalizatora okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The water content influence on the activity of the acid-modified basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1422-1428 (in Russian).
47. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chem. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
48. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski modifizirovannye bazal'tovyje tufy. Fazovyj sostav i kataliticheskaja aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislorodom [Natural and chem.ically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
49. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Paina V.Ja. Ochistka othodjashhih gazov svarochnogo proizvodstva ot toksichnyh gazoobraznyh veshhestv: II. Katalizatory razlozhenija ozona [The cleaning of welding off gases from gaseous toxicants. I. Catalysts for ozone decomposition]. Odessa, Deposit manuscript UkrNIINTI No. 701-Yk92, 1992, 24 p. (in Russian).
50. Rakitskaya T.L., Granatyuk I.V., Balavoine G.G.A., Geletii Yu.V., Golub A.A., Raskola L.A. Features of transition metal sorption on silica gel and activity of catalysts formed thereby in ozone decomposition reaction. "Silica-98": *Int. Conf. Silica Sci. Technol.: Book Ext. Abstr.*, France, Mulhouse, 1998, pp. 653-656.
51. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju., Litvinskaja V.V. Razrabotka materialov i katalizatorov dlja sredstv zashchity organov dyhanija ot ozona [The development of materials and catalysts for devices protecting a respiratory apparatus from ozone]. *Bezopasnost' truda v prom-sti*, 1993, no. 6, pp. 19-20 (in Russian).
52. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Ennan A.A., Litvinskaja V.V. Kinetika nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona uglerodnymi voloknistymi materialami [The kinetics of low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Kinetika i kataliz*, 1994, vol. 35, no. 5, pp. 763-765 (in Russian).
53. Rakitskaya T.L., Vasil'eva E.K., Bandurko A.Ju., Paina V.Ja. Kinetika razlozhenija ozona aktivirovannymi ugljami [The kinetics of ozone decomposition by activated carbons]. *Kinetika i kataliz*, 1994, vol. 35, no. 1, pp. 103-105 (in Russian).
54. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Bandurko A.Ju. Uglerodnye voloknistye materialy dlja respiratora «Snezhok GP-Ozon» [Carbon fibrous materials for a "Snezhok GP-Ozon" respirator]. *Avtomat. svarka*, 1995, no. 7, pp. 62-64 (in Russian).

55. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Boginskaja O.V. Nizkotemperaturnoe razlozhenie mikrokoncentracij ozona uglerodnymi voloknistymi materialami [The low-temperature ozone decomposition by carbon fibrous materials]. *Zhurn. priklad. himii*, 1996, vol. 69, no. 1, pp. 167-169 (in Russian).
56. Rakitskaya T.L., Granatjuk I.V. Adsorbcionnye Co(II)-katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona [Adsorption Co(II) catalysts for low-temperature ozone decomposition]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1997, vol. 40, no. 1, pp. 14-18 (in Russian).
57. Rakitskaya T.L., Granatjuk I.V., Raskola L.A. Adsorbcionnye Meⁿ⁺-katalizatory razlozhenija ozona [Adsorption Meⁿ⁺ catalysts for low-temperature ozone decomposition]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu*, 1998, no. 2, pp. 7-11 (in Russian).
58. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Paina V.Ja., Bandurko A.Ju. Geterogenezirovannyj Cu(II)-SiO₂-katalizator razlozhenija ozona [A heterogenized Cu(II)-SiO₂ catalyst for ozone decomposition]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 1999, vol. 42, no. 1, pp. 46-49 (in Russian).
59. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone. *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, no. 4, pp. 703-713.
60. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Granatyuk I.V., Bandurko A.Yu., Balavoine G.G.A., Geletii Yu.V., Paina V.Ya. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica. *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, no. 4, pp. 715-723.
61. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials. *Advances Environ. Research*, 2000, vol. 3, no. 4, pp. 472-487.
62. Rakitskaya T.L., Golub A.A., Ennan A.A., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu., Ped' L.L. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, vol. 130D, pp. 3879-3884.
63. Rakyts'ka T.L., Golub O.A., Raskola L.A., Bandurko O.Ju., Pidmazko A.S., Zujeva I.V., Ped' L.L., Kudrenko V.A. Kompleksy vanadyly z immobilizovanim na aerosily salicylal'iminom u reakcii' nyz'kotemperaturnogo rozkladu ozonu [Vanadyl complexes with aerosil immobilized salicylal'dimine in the reaction of low-temperature ozone decomposition]. *Ukr. him. zhurn.*, 2001, vol. 67, no. 10, pp. 79-82 (in Ukrainian).
64. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Rakitskiy A.S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, vol. 43, no. 2, pp. 153-160.
65. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. Nizkotemperaturnoe razlozhenie ozona nanesennym na SiO₂ geksametylenetetraminom [The low-temperature ozone decomposition with SiO₂ supported hexamethylenetetramine]. *Trudy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Zashhita okruzhajushhej sredy, zdorov'e, bezopasnost' v svarochnom proizvodstve»*: [Proc. 1st Int. Conf. "Environment protection, health and safety in welding"]. Ukraine. Odessa, 2002, pp. 401-404 (in Russian).
66. Rakitskaya T.L., Pidmazko A.S., Paskalova S.I. Nyz'kotemperaturnyj rozklad mikrokoncentracij ozonu nanesenym na sylikagel' geksametylenetetraminom [The low-temperature decomposition of ozone microconcentrations with silica gel supported hexamethylenetetramine]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2002, vol. 7, no. 5-6, pp. 90-97 (in Ukrainian).
67. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Bandurko A.Yu. Okysnennja ozonom nanesenogo na sylikagel' manganu(II) [The oxidation of silica gel supported manganese(II) with ozone]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2002, vol. 7, no. 5-6, pp. 3-13 (in Ukrainian).
68. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S., Shihaleeva G.N., Ennan A.A., Bandurko A.Yu., Lobanov V.V. Vzaimodistvie nanesennogo na silikagel' geksametylenetetramina s ozonom / [The interaction of silica gel supported hexamethylenetetramine with ozone]. *Izv. vyssh. ucheb. zaved. Himija i him. tehnologija*, 2003, vol. 46, no. 2, pp. 135-138 (in Russian).
69. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Sirovetnik O.V., Janjuk I.L. Issledovanie zashhitnyh svojstv ot mikrokoncentracij ozona kompleksov 3d-metallov s immobilizovannymi na ajerosile osnovanijami Shiffa [The study of protective properties of complexes of 3d metals with aerosil immobilized Schiff bases against ozone microconcentrations]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2003, vol. 8, no. 7-8, pp. 14-23 (in Russian).
70. Rakitskaya T.L., Podmazko A.S. Nizkotemperaturnyj reagentnyj metod oчитki vozduha ot ozona [A low-temperature reagent method for air purification from ozone]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2003, no. 1, pp. 171-174 (in Russian).
71. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Golub O.A., Bandurko O.Ju., Ped' L.L., Kudrenko V.A., Radchenko Je.O. Kompleksy kuprumu(II) z immobilizovannymi na kremnezemi osnovamy Shyffa v reakcii' rozkladu ozonu [Complexes of copper(II) with silica immobilized Schiff bases in the reaction of ozone decomposition]. *Ukr. him. zhurn.*, 2004, vol. 70, no. 1-2, pp. 16-19 (in Ukrainian).

88. Rakitskaya T.L., Reznik L.I., Kiose T.A., Ennan A.A., Hitrich V.F. Rentgenofazovoe issledovanie zakreplennogo na bazal'tovom tufe Pd(II)-Cu(II)-katalizatora [The X-ray phase investigation of a basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 2, pp. 99-110 (in Russian).
89. Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grishhuk G.V., Volkova V.Ja. Adsorbcionno-desorbcionnye svoystva bazal'tovyh tufov i kataliticheskaja aktivnost' acidokompleksov palladija(II) i medi(II) v reakcii okislenija oksida ugleroda(II) kislorodom [Adsorption-desorption properties of basalt tuffs and catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acido complexes in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2010, vol. 83, no. 7, pp. 1079-1084 (in Russian).
90. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zaharija A.N., Kitajskaja V.V. Adsorbicija ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modificirovannym klinoptilolitom [Adsorption of ions of 3d metals by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 85-91 (in Russian).
91. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtjan A.S., Berezina L.V. Kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na bazal'tovom tufe hlorokompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The catalytic activity of basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 1-2, pp. 10-16 (in Russian).
92. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Kamenjeva O.V., Myhajlova O.V. Adsorbicijni vlastyvoli pryrodnyh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 14, pp. 91-94 (in Ukrainian).
93. Rakitskaya T.L., Dlubovskij R.M., Kiose T.A., Truba A.S., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja. Adsorbicija parov vody prirodnym i himicheski modificirovannym bazal'tovym tufom [Water vapor adsorption by natural and chemically modified basalt tuff]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 76-80 (in Russian).
94. Lloyd W.G., Rowe D.R. *Palladium compositions suitable as oxidation catalysts*. Patent UK, no. 1438557, 1976.
95. Dorfman Ja.A. *Zhidkofaznyj kataliz (orbital'noe modelirovanie)* [Liquid-Phase Catalysis (Orbital Modeling)]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, 1981. 364 p. (in Russian).
96. Ennan A.A., Rakitskaya T.L., Abramova N.N., Obosnovanie vybora SIZOD dlja rabotnikov fosfornoj promyshlennosti [The foundation of a choice of the proper individual respiratory protective equipment for phosphorous industry workers]. «*Sredstva individual'noj zashhity robotajushhijh*»: Mater. nauch.-tehn. konf. ["Individual protective equipment for workers": Mater. acad. research conf.]. Rossiya, Sankt Peterburg, 1991, pp. 45-46 (in Russian).