

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

## Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Каталітична активність комплексів d-металів, закріплених на природному та модифікованому вермікуліті в реакції окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру»**

«Catalytic activity of d-metal complexes attached to natural and modified vermiculite in the oxidation reaction of carbon monoxide and sulfur dioxide»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Попруга Юлія Ігорівна**

Керівник: к. х. н., доц. Кюсе Т.О. \_\_\_\_\_

Рецензент: к. х. н., доц. Перлова О. В.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ 4 від 10 грудня 2021 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.  
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.  
(підпис)

Одеса – 2021

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню каталітичних та захисних властивостей композицій, до складу яких входять сполуки паладію(II), купрум(II) та флогопіт, в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфору киснем повітря. У роботі узагальнені літературні дані щодо структурних, морфологічних, фізико-хімічних властивостей шаруватого алюмосилікату групи слюди флогопіту та його використання в практиці каталізу. Досліджено умови кислотного модифікування флогопіту, та його вплив на його фізико-хімічні властивості; закономірності каталітичного окиснення монооксиду карбону і хемосорбційно-каталітичного знешкодження діоксиду сульфору природним і модифікованим йонами водню та йонами Pd(II), Cu(II) флогопітом. Встановлено, що закріплені на кислотномодифікованому флогопіті каталізатори проявляють високу захисну та каталітичну активність в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфору киснем повітря.

Робота виконувалася в рамках д/б теми № 310 "Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів», № держреєстрації – 0121U109168.

**Ключові слова:** сполуки паладію(II) та купрум(II), флогопіт, низькотемпературне окиснення монооксиду карбону.

Робота викладена на 61 сторінках; містить 28 рисунків, 19 таблиць, один додаток, список літератури складається з 48 джерел.

## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Хімічний склад флогопіту.....	7
1.2. Фазовий склад зразків природного флогопіту.....	8
1.3. Структура та морфологія флогопіту.....	10
1.4. УФ – видима спектроскопія.....	12
1.5. Термохімічні властивості.....	18
1.6. Кислотні властивості.....	19
1.7. Адсорбційні та каталітичні властивості.....	19
1.8. Способи модифікування флогопіту та зміна його властивостей.....	20
1.9. Загальна характеристика закріплених каталізаторів Вакер – типу в реакції окиснення монооксиду карбону.....	22
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	27
2.1. Методики проведення експерименту.....	27
2.1.1. Синтез кислотно-модифікованих зразків флогопіту.....	27
2.1.2. Рентгенофазовий аналіз.....	27
2.1.3. Сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом.....	27
2.1.4. ІЧ-спектроскопія з Фур'є – перетворенням.....	28
2.1.5. Вимірювання рН суспензій.....	28
2.1.6. Синтез каталізаторів Вакер-типу.....	29
2.1.7. Методика кінетичних досліджень та апаратура.....	29
2.2. Експериментальні дані та їх обговорення.....	31
2.2.1. Фізико-хімічні характеристики природного та модифікованого флогопіту.....	31
2.2.1.1. Фазовий склад природного та модифікованого флогопіту.....	31
2.2.1.2. Морфологія природного та модифікованого флогопіту.....	33
2.2.1.3. ІЧ-спектральні характеристики природного та модифікованого флогопіту.....	34
2.2.1.4. Протолітичні властивості природного та кислотномодифікованого флогопіту.....	36
2.2.2. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на модифікованих формах флогопіту.....	38
2.2.2.1. Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в	38

	присутності купрум-паладієвих комплексів, закріплених на П-Phl та $\bar{X}$ H-Phl-1.....	
2.2.2.2.	Оптимізація складу Pd(II)-Cu(II)-композиції на основі 6H-Phl-1...	39
2.2. 3.	Хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості природного і хімічно-модифікованого флогопіту відносно діоксиду сульфуру...	45
2.2. 3.1.	Вплив попередньої обробки флогопіту на сорбцію діоксиду сульфуру.....	45
2.2.3.2.	Хемосорбційно-каталітичне окиснення діоксиду сульфуру в присутності Cu(II)-Pd(II)-композицій, нанесених на природний та кислотно-модифікований флогопіт.....	47
2.2.4.	Оптимізація умов використання каталізаторів $K_2PdCl_4$ - $Cu(NO_3)_2$ -KBr/6H-Phl-1 в засобах захисту людини від монооксиду карбону	49
2.2.4.1.	Вплив вологості повітря на активність композицій Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1.....	49
2.2.4.2.	Захисні властивості каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6H-Phl-1.....	50
	ВИСНОВКИ.....	55
	ЛІТЕРАТУРА.....	57
	ДОДАТОК.....	61

## Вступ

Не зважаючи на те, що дослідженню каталізаторів знешкодження монооксиду карбону присвячено багато публікацій [1], актуальними є питання розробки каталізаторів низькотемпературного окиснення СО (КНО-СО) для засобів індивідуального захисту органів дихання (СІЗОД). Каталізатори респіраторного призначення повинні забезпечити стабільне очищення повітря до концентрації СО нижче або рівної ГДК<sub>СО</sub> при температурі навколишнього середовища та підвищеної вологості газоповітряної суміші (ГПС). Аналіз досліджень у галузі розробки КНО-СО показав, що перспективними є нанесені на різні носії металокоплексні каталізатори (НМКК) Вакер-типу, що містять у своєму складі солі паладію(II), купруму(II) та інші добавки. Особливістю таких каталізаторів є можливість варіювати їхню активність шляхом зміни природи носія. Як носії вивчені  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2,3], активоване вугілля [4,5], вуглецеві волокнисті матеріали [6,7]. Перспективними носіями є більш дешеві та доступні матеріали природного походження, серед яких дисперсні кремнезemi (трепел), каркасні (клинотилоліт, морденіт) та шаруваті (монтморилоніт у складі бентоніту, палигорскіт) алюмосилікати [8,9]. До шаруватих алюмосилікатів зі структурою 2:1 належить флогопіт, який при вивітрюванні перетворюється в вермікуліт. Дослідженню структури, морфології, адсорбційних та інших фізико-хімічних властивостей флогопіту присвячено багато робіт. У літературі відсутні дані про застосування флогопіту як носія металокомплексних сполук, що каталізують редокс-процеси за участю газоподібних токсичних речовин неорганічної природи.

Дослідження авторів [8,9] показали, що у багатьох випадках для отримання активного каталізатора потрібна попередня модифікація носія кислотою. Базовими компонентами каталізаторів є  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , а максимум каталітичної активності досягається у присутності броміду калію.

**Мета роботи** - дослідити закономірності окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру киснем повітря в присутності закріплених на флогопіті сполук паладію (II) та купруму (II).

Для досягнення поставленої мети треба було вирішити наступні завдання:

- здійснити науково-інформаційний пошук щодо структурних, морфологічних, фізико-хімічних властивостей шаруватого алюмосилікату групи слюди флогопіту;
- узагальнити літературні дані щодо використання флогопіту в практиці каталізу;
- дослідити умови кислотного модифікування флогопіту, та їх вплив на фізико-хімічні властивості флогопіту;
- дослідити закономірності каталітичного окиснення монооксиду карбону;
- дослідити закономірності хемосорбційно-каталітичного знешкодження діоксиду сульфуру природним і модифікованим йонами водню та йонами Pd(II), Cu(II) флогопітом.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше в якості носія паладій-мідних комплексів, що каталізують низькотемпературне окиснення монооксиду карбону киснем повітря, використовується природний флогопіт (N-Phl) – алюмосилікат з групи слюди з шаруватою структурою 2:1.
2. На підставі рентгенофазового аналізу встановлено, що флогопіт є поліфазним кристалічним мінералом – поряд з основною фазою в різних кількостях присутні вермикуліт, діопсид, кальцит та  $\text{SiO}_2$ . ІЧ-спектральні дослідження також підтвердили поліфазний характер природного мінерала.
3. Встановлено, що флогопіт має типову пластинчасту морфологію, поряд з основною фазою присутні домішкові фази, які представлені у вигляді агломератів різної форми і розмірів. При кислотному модифікуванні розшарування посилюється, між смужками утворюються порожнини різного розміру, ламели частково руйнуються при нанесенні Pd(II) та Cu(II).
4. Шляхом вимірювання рН суспензії та визначення знаку суспензійного ефекту ( $\Delta\text{pH}_c$ ) встановлено, що на поверхні  $\bar{X}\text{H-Phl-1}$  домінують основні центри Льюїса ( $\Delta\text{pH}_c > 0$ ).
5. Доведено, що окиснення CO киснем з встановленням стаціонарного режиму здійснюється в присутності каталізаторів  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{X}\text{H-Phl-1}$ , коли  $\bar{X} \geq 3$  моль/л, однак умова, коли концентрація CO на виході з реактора менше ПДК<sub>CO</sub>, спостерігається тільки при  $\bar{X} = 8,0$  моль/л. Цьому зразку відповідає найбільша ступінь аморфізації і найменше значення рН суспензії
6. На основі отриманої сукупності даних про вплив різних факторів (вмісту паладію(II), купруму(II), вологості повітря, та ефективного часу контакту каталізатору з ГПС) на захисні властивості каталізатора  $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/6\text{H-Phl-1}$  були відпрацьовані умови надійного

використання запропонованого каталізатора в ЗІЗОД-СО промислового призначення.

7. Встановлено, що у разі використання каталізатора в засобах індивідуального захисту органів дихання необхідно передбачити стадію попередньої очистки повітря від  $\text{SO}_2$  та поглинання пари води, які є каталітичними отрутами.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода: монография. Одесса: Экология, 2005. 191 с.
2. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y., Guo Y., Gong X. Study on the catalytic reaction mechanism of low temperature oxidation of CO over Pd-Cu-Clx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catal. Today*. 2011. Vol.175, №1. P. 558-567.
3. Shen Y.-X., Guo Y., Wang L., Wang Y.-Q., Guo Y.-L., Gong X.-Q., Lu G.-Z. The stability and deactivation of Pd-Cu-Clx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1, №7. P. 1202-1207.
4. Park E.D., Lee J.S. Effect of surface treatment of the support on CO oxidation over carbon-supported Wacker-type catalysts. *J. Catal.* 2000. Vol. 193, P. 5-15.
5. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Catal. Today*. 2010. Vol. 153, P. 184-188.
6. Radkevich V.Z., Sen'ko T.L., Khaminets S.G., Wilson K., Egiazaroy Yu.G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinet. Catal.* 2008. Vol. 49, № 4. P. 545-551.
7. Радкевич В. З., Вильсон К., Хаминец С. Г. и др. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО. *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55, №2. С. 263-278.
8. T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, K.O. Golubchik, A.A. Ennan, V.Y. Volkova. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen. *Chem. Cent. J.* 2017. Vol. 11. P. 1-10.
9. Rakitskaya T., Dzhyga G., Kiose T., Volkova V. Natural Nanobentonites as Supports in Palladium(II)-Copper(II) Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation with Air Oxygen. *Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics.*: Springer, Cham. 2020. Vol. 247. P. 141-157.
10. Чеканова Ю.В. Новые компоненты сварочных материалов с использованием сырья кольского полуострова: кондиционирование, синтез и взаимодействие: Дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02. Апатиты, 2015. 157 с.
11. A. D. A.da Silva, J. A. Sampaio, A. B. D. Luz, S. C., & França, C. M. Ronconi, Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013. Vol. 24. P. 1366-1372.

12. Wu H., Qiang S., Fan Q., Zhao X., Liu P., Li P., Wu W. Exploring the relationship between Th (IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 152. P. 295-302.
13. Holopainen M., Hirvonen M.R., Komulainen H., & Klockars M. Effect of the shape of mica particles on the production of tumor necrosis factor alpha in mouse macrophages // *Scandinavian journal of work, environment & health*. 2004. P. 91-98.
14. Deysel H. M., Berluti K., du Plessis B. J., Focke W.W. Glass foams from acid-leached phlogopite waste. *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55, №. 19. P. 8050-8060.
15. Said A., Zhang Q., Qu J., Liu Y., Lei Z., Hu H., Xu, Z. Mechanochemical activation of phlogopite to directly produce slow-release potassium fertilizer. *Applied clay science*. 2018. Vol. 165. P. 77-81.
16. Üçgül E., Girgin, İ. Chemical exfoliation characteristics of Karakoc phlogopite in hydrogen peroxide solution. *Turkish Journal of Chemistry*. 2002. Vol. 26, №. 3. P. 431-440.
17. Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M., Dudek B., Piwowarska Z., Matusiewicz A. Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO<sub>x</sub> process. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 49, №. 3. P. 156-162.
18. Pinnavaia, T. J. Intercalated clay catalysts. *Science*. 1983. Vol. 220, №. 4595. P. 365-371.
19. Chheda T. D., Mookherjee M., Mainprice D., Dos Santos A. M., Molaison J. J., Chantel J., Bassett W. A. Structure and elasticity of phlogopite under compression: Geophysical implication. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2014. Vol. 233. P. 1-12.
20. Venter I. Mesoporous silica recovery from phlogopite by aqua regia leaching : Ph.D. Thesis. – University of Pretoria, 2015.
21. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. Mineral Layer Fillers for the Production of Functional Materials. *Materials*. 2021. Vol. 14, №. 12. P. 3369.
22. Aldega L., Cuadros J., Laurora A., Rossi A. Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment. *American Journal of Science*. 2009. Vol. 309, №. 8. P. 689-710.
23. Sijakova-Ivanova T., Robeva-Čukovska L. Mineralogical characteristics of phlogopite from Dupen kamen, Republic of Macedonia. *IOSR Journal of Applied Geology and Geophysics (IOSR-JAGG)*. 2016. Vol. 4, №. 4. P. 72-76.
24. Janek M., Bugár I., Lorenc D., Szöcs V., Velič D., Chorvát D. Terahertz time-domain spectroscopy of selected layered silicates. *Clays and Clay Minerals*. 2009. Vol. 57, №. 4. P. 416-424.
25. Chmielarz L., Kuśtrowski P., Piwowarska Z., Michalik M., Dudek B., Dziembaj R. Natural Micas Intercalated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Modified with Transition Metals as Catalysts of the Selective Oxidation of Ammonia to Nitrogen. *Topics in Catalysis*. 2009. Vol. 52, №. 8. P. 1017-1022.

26. Yamamoto T., Takigawa T., Fujimura T., Shimada T., Ishida T., Inoue H., Takagi S. Which types of clay minerals fix cesium ions effectively? the “cavity-charge matching effect”. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, №. 18. P. 9352-9356.
27. Jang S. C., Kim G. Y., Hong S. B., Yang H. M., Lee K. W., Moon J. K., Roh C. Magnetic composites as an effective technology for removal of radioactive cesium. *International journal of environmental science and technology*. 2015. Vol. 12, №. 11. P. 3695-3700.
28. Yamamoto T., Fujimura T., Shimada T., Takagi S. Preparation of modified mica as an effective adsorbent to remove Cs<sup>+</sup> from water. *Chemistry Letters*. 2014. Vol. 43, №. 6. P. 860-861.
29. Stout S. A., Komarneni S. A microwave-assisted method for the rapid removal of K from phlogopite. *Clays and Clay Minerals*. 2002. Vol. 50, №. 2. P. 248-253.
30. Kuwahara Y., Aoki Y. Dissolution process of phlogopite in acid solutions. *Clays and Clay Minerals*. 1995. Vol. 43, №. 1. P. 39-50.
31. Harkonen M.A., Keishi, R.L «Porosity and Surface Area of Acid – Leached Phlogopite: The effect of leaching conditions and thermal treatment”. *Colloids and Surfaces*. 1984. Vol. 11. P. 323-339.
32. Kaviratna H., Pinnavaia T.M «Acid Hydrolysis of Octahedral Mg sites in 2:1 layered silicates: an assessment of edge attack and the gallery access mechanisms». *Clays and Clay Minerals*. 1984. Vol. 42, №6. P. 717-723
33. Lloyd W.G., Rowe D.R. Homogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide. *Environ. Sci. Technol.* 1971. Vol.5, №11. P. 1133-1134.
34. Lloyd W.G., Rowe D.R. Low-temperature catalytic oxidation of carbon monoxide. *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.* 1973. Vol.18, №3. P. 482-486.
35. Shen Y., Lu G., Guo Y., Wang Y. A synthesis of high-efficiency Pd–Cu–Clx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for low temperature CO oxidation. *Chemical Communications*. 2010. Vol. 6. P. 8433–8435.
36. Wang Y., Shi J., Wu R., Li X., Zhao Y. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd–Cu/palygorskite catalysts. *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 119. P. 126–131.
37. Кіосе Т.А. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. 185 с.
38. Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. 255 с.
39. Джига Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. 226 с.

40. Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M. Acid-activated vermiculites and phlogopites as catalysts for the DeNO<sub>x</sub> process. *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 49, P. 156-162.
41. Said A., Zhang Q., Qu J., et al. Mechanochemical activation of phlogopite to directly produce slow-release potassium fertilizer. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 165, P. 77-81.
42. Deysel H., Berluti K., Plessis B. J., Focke W.. Glass foams from acid-leached phlogopite waste. *J. Mater Sci*. 2020. Vol. 55, P. 8050–8060.
43. 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. P. 213-218.
44. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S.; Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk G.V., Volkova V.Ya. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for lowtemperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena*. 2013. Vol. 200. P. 299-304.
45. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., et al. The influence of conditions of acid-thermal modification of clinoptilolite on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90, P. 1120-1127.
46. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen. *Chemistry Central Journal*. 2017. Vol. 11. P. 1-10.
47. Rakitskaya T., Dzhyga G., Kiose T., Volkova V. Natural Nanobentonites as Supports in Palladium(II)–Copper(II) Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation with Air Oxygen. *Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. 2020. Vol. 247. P. 141-157.
48. Wang Y., Shi J., Wu R., Li X., Zhao Y. Room-temperature CO oxidation over calcined Pd–Cu/palygorskite catalysts. *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 119. P. 126–131.