

УДК 549.67:543-414:543.544-414

ПРИРОДНЫЕ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БАЗАЛЬТОВЫЕ ТУФЫ. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ Cu(II)-Pd(II)-КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ

Т.Л. Ракитская ^{1*}, Т.А. Киосе ¹, Л.И. Резник ²

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

² Южноукраинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского
Институт физики и математики, кафедра физики
ул. Старопортофранковская, 26, Одесса, 65020, Украина

Изучен фазовый состав образцов природного базальтового туфа из двух месторождений Украины, а также их химически модифицированных форм. Установлено, что соотношение основных фаз клиноптилолита, морденита и монтмориллонита определяется происхождением минерала и способом его химического модифицирования. Только фаза монтмориллонита после кипячения образцов базальтового туфа в 3 М HNO₃ в течение 9 и 12 ч, а также после закрепления на них Pd(II) и Cu(II) претерпевает структурные изменения. Показано, что активность Pd(II)-Cu(II)-катализаторов в реакции окисления монооксида углерода снижается с убыванием содержания фазы монтмориллонита в природном базальтовом туфе.

ВВЕДЕНИЕ

Природные силикаты, главным образом, цеолиты (клиноптилолит Кл, морденит Морд), бентониты с преимущественным содержанием монтмориллонита (Монт) и дисперсные кремнеземы (трепел, диатомит), несмотря на широкую их изученность [1, 2], и в настоящее время являются объектами научных исследований из-за расширения областей их применения в промышленности для очистки сточных вод, разделения и очистки газов [1–4].

В катализе наиболее востребованы бентониты и клиноптилолит. Первые применяются в качестве кислотных катализаторов [5], носителей солей d-металлов, катализирующих, например, реакции Фриделя-Крафтса [6–8], а также носителей наночастиц золота – катализатора окисления монооксида углерода [9]. На основе природного Кл получен ряд катализаторов экологического назначения [10]. Для достижения устойчивых и воспроизводимых каталитических свойств природные

материалы подвергают предварительной специальной обработке, в результате которой увеличивается содержание (70 мас. %) основной фазы, а также изменяются ее физико-химические и структурные свойства. При этом внимание исследователей, главным образом, сосредоточено на изучении кислотных и ионообменных свойств, а также структурных характеристик (удельная поверхность и пористость) и их влияния на активность катализаторов. Однако в процессе, например, кислотной обработки природных материалов происходит не только активирование основной фазы, но и изменение соотношения фаз. Как правило, содержание примесных оксидных фаз (гематита, рутила и др.) уменьшается, но увеличивается содержание фазы аморфного кремнезема, которому приписывают увеличение адсорбционной емкости бентонитов [1, 2] и каталитической активности композиции ZnCl₂/бентонит [6–8]. При этом в последнем случае наилучший каталитический эффект достигается при оптимальном соотношении

* контактный автор tlr@onu.edu.ua
ХФТП 2012. Т. 3. № 2

основной активированной фазы Монт и образующегося аморфного кремнезема.

Известно [11], что адсорбционные свойства природных цеолитов по отношению к SO_2 также определяются содержанием основной фазы, например, Кл и дополнительной фазы Морд.

Систематические исследования влияния фазового состава и соотношения фаз в природных минералах на каталитическую активность нанесенных металлокомплексных соединений в редокс-реакциях с участием загрязнителей воздуха CO , O_3 , PH_3 , SO_2 отсутствуют. Нами было показано [12–15], что физико-химические и структурные параметры базальтового туфа (БТ), модифицированного кислотнo-термальным способом, существенно изменяются, что способствует формированию оптимальных по составу Cu(II)-Pd(II) поверхностных комплексов, проявляющих каталити-

ческую активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода. Особенностью БТ является его полифазность. Усредненный фазовый состав БТ представлен по меньшей мере семью минералами в следующем соотношении мас. %: алюмосиликаты – Кл и Морд (35–40), Монт (30–40), а также α -кварц, полевой шпат, гематит и рутил [16]. По нашему мнению, соотношение ключевых фаз – Кл, Морд и Монт, наряду с фазами α -кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$), гематита (Fe_2O_3) и рутила (TiO_2), будет определяться происхождением БТ и условиями его предварительной обработки.

Цель работы – установить взаимосвязь между фазовым составом образцов базальтового туфа и активностью Cu(II)-Pd(II)/БТ – катализаторов окисления монооксида углерода.

Таблица 1. Химический состав образцов базальтового туфа из разных месторождений

Образец	Химический состав, мас. %					Массовое отношение	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Месторождение Польшское II, глубина залегания – 50–70 м							
П-БТ(1)	68.44	12.82	10.14	0.17	1.98	1.3	5.3
Н-БТ(1) ¹	70.56	11.93	9.02	–	1.30	1.3	5.9
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)	70.56	11.93	9.02	–	1.30	1.3	5.9
Месторождение Польшское II, глубина залегания – 20–30 м							
П-БТ(1)*	63.62	19.60	10.49	0.12	1.82	1.9	3.2
Н-БТ(1)*	73.20	9.42	8.50	0.09	1.24	1.1	7.8
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*	73.20	9.42	8.50	0.09	1.24	1.1	7.8
Месторождение Берестовецкое							
П-БТ(2)	58.79	18.51	7.90	0.52	1.34	2.3	3.2
Н-БТ(2)	72.30	10.10	6.40	–	0.92	1.6	7.2
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)	72.30	10.10	6.40	–	0.92	1.6	7.2

1 – кислотная обработка в течение 6 ч

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе используются образцы природного базальтового туфа Польшского месторождения, взятые на разной глубине залегания, П-БТ(1) и П-БТ(1)* и Берестовецкого месторождения П-БТ(2), отличающиеся отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 .

Кислотно-обработанные образцы (Н-БТ) получали при кипячении П-БТ в 3 М HNO_3 в течение 6 ч. Образцы катализаторов $\text{Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ}$ готовили методом импрегнирования носителя раствором K_2PdCl_4 , $\text{Cu(NO}_3)_2$ и KBr с последующей сушкой при 110 °С до постоянной массы. Данные о химическом составе всех образцов обобщены в табл. 1.

Для установления фазового состава образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа использовали метод порошковой рентгенографии. Тщательно растертые в агатовой ступке образцы (~ 150 мг) наносили равномерно на картонный кружок диаметром 25 мм, предварительно смазанный клеем ПВА. Рентгенограммы исследуемых образцов в области $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$ получали с помощью рентгеновского аппарата ДРОН–3; излучение CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), напряжение 30 кВ, ток 28 мА; в области значений θ от 1 до 4° – с помощью модернизированного прибора ДРОН–0.5; излучение CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), напряжение 30 кВ, ток 28 мА. Интенсивность

отражений измеряли по высоте пика и определяли значения относительной интенсивности I/I_0 . Кристалличность образцов и относительное содержание фаз оценивали по интегральной интенсивности базовых отражений.

Тестирование образцов Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ в реакции окисления монооксида углерода кислородом осуществляли по методике, описанной в работах [12–15].

Каталитическую активность образцов определяли по степени превращения СО в стационарном режиме протекания реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа. Дифрактограммы природных и химически модифицированных базальтовых туфов представлены в работах [12, 13]. При идентификации фаз в исследуемых образцах (табл. 2) принимали во внимание данные [1, 17, 18] о межплоскостных расстояниях ($d, \text{Å}$) и относительной интенсивности линий (I/I_0). Во всех природных и химически модифицированных образцах базальтового туфа обнаружены фазы цеолитов Кл и Морд, слоистого алюмосиликата – Монт, а также α -кварца, гематита и рутила.

Таблица 2. Параметры базовых рефлексов основных фаз в образцах природного и химически модифицированного базальтового туфа

Фаза	2θ , град	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	2θ , град	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	2θ , град	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
Кл	9.910	8.932	11	9.907	8.927	10	9.934	8.903	8
Кл	29.851	2.993	24	29.914	2.987	20	29.868	2.991	25
Морд	23.511	3.784	24	23.561	3.776	26	23.528	3.781	28
Морд	27.686	3.222	46	27.726	3.217	43	27.700	3.220	38
Монт	20.957	4.239	32	20.983	4.233	30	20.980	4.234	38
α -SiO ₂	26.726	3.335	100	26.759	3.331	100	26.726	3.335	100
Fe ₂ O ₃	24.231	3.673	20	24.264	3.668	12	24.231	3.673	14
Fe ₂ O ₃	33.195	2.699	37	33.244	2.695	24	33.221	2.697	36
Fe ₂ O ₃	35.660	2.518	34	25.736	2.513	26	35.700	2.515	33
TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	54.076	1.696	18	54.178	1.693	13	54.132	1.694	18
	П-БТ(1)*			Н-БТ(1)*			Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*		
Кл	9.910	8.932	10	9.884	8.948	8	9.910	8.932	7
Кл	29.940	2.984	14	29.924	2.986	20	29.957	2.483	14
Морд	23.620	3.766	14	23.577	3.773	25	23.584	3.772	18
Морд	27.808	3.208	24	27.752	3.214	26	27.775	3.212	31
Монт	20.782	4.274	8	21.000	4.230	28	21.000	4.230	26
α -SiO ₂	26.792	3.327	100	26.759	3.331	100	26.799	3.327	100
Fe ₂ O ₃	24.271	3.667	15	24.261	3.669	10	24.264	3.668	10
Fe ₂ O ₃	33.297	2.691	24	33.264	2.693	24	33.280	2.692	27
Fe ₂ O ₃	35.759	2.511	23	35.742	2.512	23	35.759	2.511	26
TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	54.188	1.692	14	54.181	1.693	11	–	–	–
	П-БТ(2)			Н-БТ(2)			Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)		
Кл	9.858	8.972	2	9.858	8.972	2	–	–	–
Кл	29.577	3.020	6	29.346	3.043	3	29.775	3.000	8
Морд	19.693	4.508	13	19.719	4.502	11	19.528	4.545	29
Морд	27.693	3.221	10	27.884	3.199	14	27.907	3.197	43
Морд, TiO ₂	27.396	3.255	61	27.495	3.244	20	27.485	3.245	38
Монт	20.792	4.272	16	20.891	4.252	3	20.825	4.265	24
α -SiO ₂	26.587	3.252	100	26.693	3.340	100	26.643	3.345	100
Fe ₂ O ₃	24.132	3.688	3	24.165	3.683	4	24.132	3.688	9
Fe ₂ O ₃	33.210	2.697	9	33.210	2.697	8	–	–	–
Fe ₂ O ₃	35.528	2.527	12	35.676	2.516	8	35.561	2.524	16

Несмотря на то, что по данным химического анализа базальтовый туф содержит рутил, однозначно идентифицировать эту фазу трудно, так как происходит наложение линий других фаз – Монр при $2\theta = 27.4^\circ$ и Fe_2O_3 при $2\theta = 54.0^\circ$, что, очевидно, и обуславливает более высокую интенсивность этих пиков. Фаза Монр может быть идентифицирована по трем базовым линиям. При этом положение первой (d_{001}) может находиться в пределах от 16.0 до 12.0 Å. Мы ориентировались на данные [19], согласно которым $d_{001} = 15.5$ Å. В диапазоне 2θ от 8 до 40° в рентгенодифракционных спектрах хорошо идентифицируется линия $d = 4.239$ Å – П-БТ(1) и $d = 4.274$ Å – П-БТ(1)* и П-БТ(2), соответствующая Монр; остальные линии имеют очень низкую интенсивность. Для подтверждения наличия этой фазы в составе образцов базальтового туфа были дополнительно сняты рентгенодифракционные спектры в области θ от 1 до 4° (табл. 3).

Проанализируем влияние происхождения, кислотной обработки базальтового туфа и нанесения на его поверхность комплексов палладия(II) и меди(II) на параметры (d и I/I_0) базовых рефлексов идентифицированных фаз (во внимание приняты два наиболее интенсивных рефлекса) (табл. 2). При этом отметим, что относительная интенсивность базовых отражений каждой из фаз, кроме $\alpha\text{-SiO}_2$, в образцах базальтового туфа значительно ниже, чем для индивидуальных минералов. Из данных табл. 2 видно, что положение базовых линий не зависит от происхождения

базальтового туфа, однако их относительная интенсивность (самая интенсивная линия относится к фазе $\alpha\text{-SiO}_2$) заметно снижается в ряду П-БТ(1) > П-БТ(1)* > П-БТ(2).

Рентгенодифракционный спектр образцов, подвергнутых кислотной обработке и импрегнированию растворами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2PdCl_4 и $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, претерпевает значительные изменения только в области малых углов отражения, а именно, при $\theta = 2.870^\circ$, отнесенном к фазе Монр (табл. 3). При этом происходит как снижение относительной интенсивности рефлексов, так и увеличение углов отражения, сопровождающееся появлением широкой диффузной полосы с центром при $\theta = 3.0\text{--}3.5^\circ$ (табл. 3). Это свидетельствует о нарушении периодичности в структуре Монр и сосуществовании двух фаз – Монр и SiO_2 . Продолжительность кислотной обработки БТ(1)* влияет на изменение структурных параметров в Монр. Так, образцы П-БТ(1)*, Н-БТ(1)*-3 и Н-БТ(1)*-6 имеют одинаковые рентгеноспектральные характеристики для первого пика (табл. 3). Более длительная кислотная обработка (Н-БТ(1)*-9 и Н-БТ(1)*-12) приводит к нарушению структуры фазы Монр. Привлекает внимание следующий факт: в монометалльных системах Pd(II)/Н-БТ(1)*-6, Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 структурные изменения не происходят, а в биметалльной системе Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 угол отражения увеличивается и становится таким же, как для Н-БТ(1)*-9.

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа природных и химически модифицированных образцов базальтового туфа при малых углах отражения

Образец	θ , град	d , Å	I/I_0 , %	Фаза
П-БТ(1)	2.872	15.510	100	Монр
П-БТ(1)*	2.871	15.511	82	Монр
П-БТ(2)	2.869	15.512	36	Монр
Н-БТ(1)*-3 ¹	2.868	15.511	82	Монр
Н-БТ(1)*-6	2.861	15.510	82	Монр
Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	2.852	15.509	49	Монр
Pd(II)/Н-БТ(1)*-6	2.850	15.508	51	Монр
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	3.501	12.604	33	SiO_2 + Монр
Н-БТ(1)*-9	3.501	12.604	82	SiO_2 + Монр
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-9	3.498	12.603	18	SiO_2 + Монр
Н-БТ(1)*-12	3.001	14.587	18	SiO_2 + Монр
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-12	3.498	12.602	9	SiO_2 + Монр

1 – длительность кислотной обработки, ч

В случае фаз Кл, Морд, Fe₂O₃ и TiO₂ (табл. 2) кислотная обработка образцов и нанесение на них Pd(II) и Cu(II) приводят к изменению интенсивности базовых отражений с сохранением межплоскостных расстояний (углов отражения). При этом тенденция следующая: некоторое понижение интенсивности этих линий при кислотной обработке и повышение интенсивности при нанесении Pd(II) и Cu(II). Последнее свидетельствует о локализации этих катионов в дефектных местах кристаллической решетки. В случае образцов на основе П-БТ(1) (табл. 2) при кислотной обработке интенсивность пиков, соответствующих фазе Fe₂O₃, существенно снижается, а затем практически восстанавливается при нанесении Pd(II) и Cu(II). Это свидетельствует о закреплении катионов Pd(II) и Cu(II) на оксидной фазе Fe₂O₃, которая, по данным химического анализа, преобладает в образце Н-БТ(1) (табл. 1). В случае образцов на основе П-БТ(2) (табл. 2) существенно изменяется интенсивность пика при 2θ = 27.4 ° благодаря наложению отражений от фаз Морд и TiO₂: понижение интенсивности пика при кислотной

обработке обусловлено не столько dealюминированием фазы Морд, сколько уменьшением содержания TiO₂. При нанесении Pd(II) и Cu(II) интенсивность этого пика возрастает по отношению к Н-БТ(2), оставаясь ниже, чем в случае П-БТ(2), что может свидетельствовать о локализации катионов металлов в дефектных местах кристаллических решеток фаз Морд и TiO₂. В пользу фазы Морд говорит также существенное повышение интенсивности близко расположенного пика при 2θ = 27.9 °. Появление новых, очень слабых линий в рентгеновском спектре также подтверждает локализацию катионов Pd(II) и Cu(II) в дефектах кристаллических решеток фаз, однако отдельные фазы PdCl₂ и CuCl₂ в образцах не выявлены. Дифрактограммы всех катализаторов не показали наличия фаз PdO (2θ = 33.9 ° и 42.3 °), Pd⁰ (2θ = 40.3 °), CuO (2θ = 36.0 °) и Cu₂O (2θ = 39.0 °), что согласуется с данными [20, 21] и объясняется низким содержанием в образцах PdCl₂ (0.24 мас. %) и CuCl₂ (0.4 мас. %). По данным [21], фаза PdO четко обнаруживается только при 4 мас. % PdCl₂ в мордените.

Таблица 4. Кристалличность образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа

Образец	П-БТ(1)	Н-БТ(1)	Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)
Кристалличность, %	100	84	76
Образец	П-БТ(1)*	Н-БТ(1)*	Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*
Кристалличность, %	67	70	61
Образец	П-БТ(2)	Н-БТ(2)	Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)
Кристалличность, %	43	44	33

Таблица 5. Относительное содержание основных фаз в образцах базальтового туфа

Образец	Содержание фазы, %			
	Кл	Морд	Монт	Fe ₂ O ₃
П-БТ(1)	9.6	24.0	38.3	28.0
П-БТ(1)*	10.0	15.0	22.0	20.0
П-БТ(2)	5.1	17.4	12.5	13.4
Н-БТ(1)	8.6	32.2	18.6	24.1
Н-БТ(1)*	8.9	22.1	17.3	21.4
Н-БТ(2)	3.8	16.0	8.1	12.9

Рассчитана интегральная интенсивность базовых отражений для фаз Кл, Морд, Монт и Fe₂O₃, и относительно П-БТ(1) определена кристалличность образцов природного и химически модифицированного базальтового туфа (табл. 4). Из представленных данных следует, что кристалличность П-БТ разного происхождения существенно понижается в ряду П-БТ(1) > П-БТ(1)* > П-БТ(2). При кислотной обработке и нанесении комплек-

сов Pd(II) и Cu(II) наибольшее понижение кристалличности наблюдается для образцов ряда БТ(1). Так, для Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1) снижение кристалличности по сравнению с необработанным П-БТ(1) составляет 24 %. По данным [20], для катализатора PdCuМорд, используемого при разложении NO, снижение кристалличности равно 40 %. Это обусловлено блокированием микропор в каналах цеолитных фракций и, вероятно, вхождением

ионов металлов в их кристаллические решетки. Последнее подтверждается появлением новых пиков, в основном, при небольших углах отражения.

Данные по интегральной интенсивности использовали также для оценки содержания основных фаз в образцах БТ относительно образца П-БТ(1) (табл. 5). Содержание алюмосиликатных фаз в П-БТ(1) соответствует результатам работы [16].

Нами определено содержание Кл и Морд отдельно, а также получены данные о содержании фазы гематита. Во всех образцах преобладают фазы Морд, Монт и Fe_2O_3 .

Влияние фазового состава носителя на активность композиций $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H-БТ$. Как показано выше, образцы природного БТ разного происхождения отличаются относительным содержанием основных фаз Кл, Морд, Монт и Fe_2O_3 . Поскольку форми-

рование медно-палладиевых комплексов на поверхности кислотно-обработанных базальтовых туфов происходит на всех фазах, то каталитическая активность этих комплексов является суммарной и определяется не только соотношением фаз, но и вкладом каждой фазовой системы. Для установления вышеуказанной взаимосвязи нами были приготовлены кислотно-обработанные (3 М HNO_3 , 100 °С, 6 ч) образцы клиноптилолита (Сокирницкое месторождение), морденита (Липчинское месторождение) и монтмориллонита (Дашуковское месторождение) – Н-Кл, Н-Морд, Н-Монт. Данные, характеризующие окисление СО кислородом в присутствии комплексов меди(II) и палладия(II), закрепленных на монофазных (Н-Монт, Н-Кл, Н-Морд) и полифазных (Н-БТ) носителях, представлены на рисунке и в табл. 6.

Таблица 6. Каталитическая активность комплексов Pd(II) и Cu(II), закрепленных на монофазных (Н-Монт, Н-Морд, Н-Кл) и полифазных носителях, в реакции окисления монооксида углерода кислородом

$$C_{Pd(II)} = 2.72 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 2.9 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^H = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4.2 \text{ см/с}$$

Носитель	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/(г·с)	C_{CO}^K , мг/м ³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{ст}$, %
Н-Монт	17.5	8	6.4	97
Н-Морд	7.2	180	0.7	40
Н-Кл	6.9	185	0.6	38
Н-БТ(1)	16.3	28	3.0	91
Н-БТ(1)*	15.8	36	2.7	88
Н-БТ(2)	14.8	54	2.2	82

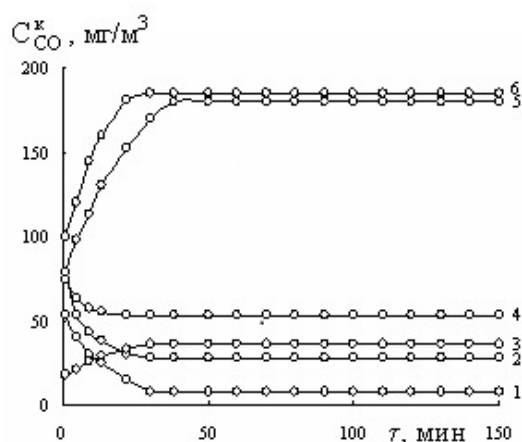


Рисунок. Изменение C_{CO}^K во времени при окислении СО кислородом в присутствии Pd(II) и Cu(II), закрепленных на кислотно-обработанных носителях: 1 – Н-Монт; 2 – Н-БТ(1); 3 – Н-БТ(1)*; 4 – Н-БТ(2); 5 – Н-Морд; 6 – Н-Кл ($C_{Cu(II)} = 2.9 \cdot 10^{-5}$; $C_{Pd(II)} = 2.72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1.02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³; C_{CO}^H , C_{CO}^K – начальная и конечная концентрация СО)

Можно отметить, что в каждом случае окисление СО при постоянной линейной скорости газо-воздушного потока U осуществляется в стационарном режиме, для которого по известной методике [12–15] рассчитаны скорость реакции $W_{ст}$, константа скорости реакции k_1 и степень превращения монооксида углерода $\eta_{ст}$. Наибольшую каталитическую активность обнаруживают медно-палладиевые комплексы на Н-Монт: конечная концентрация СО составляет всего 8 мг/м^3 , что значительно ниже предельно допустимой концентрации для рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{СО}} = 20 \text{ мг/м}^3$). Низкую каталитическую активность демонстрируют медно-палладиевые комплексы, закрепленные на Н-Кл и Н-Морд; степень превращения монооксида углерода составляет всего лишь 38–40%. Видно, что убывание каталитической активности комплексов Pd(II) и Cu(II) в ряду Н-БТ(1) > Н-БТ(1)* > Н-БТ(2) коррелирует с уменьшением содержания фазы Монт (табл. 5).

ВЫВОДЫ

Образцы природного базальтового туфа разного происхождения являются полифазными минералами, отличающимися кристалличностью и относительным содержанием основных фаз – Кл, Морд, Монт и Fe_2O_3 . Для П-БТ(2) установлено наименьшее содержание фаз Монт и Fe_2O_3 .

При кислотной обработке П-БТ и нанесении на них комплексов Pd(II) и Cu(II) кристалличность образцов снижается без разрушения структуры цеолитных фаз Кл и Морд; фаза Монт претерпевает структурные изменения, что сопровождается изменением рентгеноструктурных характеристик. При этом локализация катионов металлов происходит не только на алюмосиликатных, но и на оксидных фазах.

Все катализаторы Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ не содержат фаз соответствующих солей, оксидов и металлического палладия.

С уменьшением относительного содержания фазы Монт в ряду Н-БТ(1) > Н-БТ(1)* > Н-БТ(2) убывает каталитическая активность закрепленных комплексов Pd(II) и Cu(II) в реакции окисления СО кислородом воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
2. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
3. *Iwamoto M.* Zeolites in environmental catalysis // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 84. – P. 243–254.
4. *Liu Y., Bisson T.M., H.Y., Xu Z.* Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // *Fuel Process Tech.* – 2010. – V. 91, N 10. – P. 1175–1197.
5. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.* Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – Киев: Наукова думка, 2002. – 540 с.
6. *Komadel P., Schmidt D., Madejová J., Čičel B.* Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solution // *Appl. Clay Sci.* – 1990. – V. 5 – P. 113–122.
7. *Rhodes C.N., Brown D.R.* Structural characterization and optimisation of acid-treated Montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl_2 alkylation catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88, N 15. – P. 2269–2274.
8. *Rhodes C.N., Brown D.R.* Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: influence on activities of supported ZnCl_2 alkylation catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – V. 89, N 9. – P. 1387–1391.
9. *Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A. et al.* Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – V. 72, N. 1–2. – P. 157–165.
10. *Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р. и др.* Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* – 2009. – № 1. – С. 27–32.
11. *Берман Н.Ф., Кельцев Н. В., Смола В.И. и др.* Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы // *Природные цеолиты.* – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – С.56–62.
12. *Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волощук А.Г. и др.* 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.
13. *Ракитская Т.Л., Кюсе 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.
14. *Ракитська Т.Л., Патрільяк Л.К., Кюсе Т.О. та ін.* Кислотні та каталітичні властивості системи Pd(II)-Cu(II)-базальтовий туф // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2010. – Вип. 51. – С. 128–134.

15. Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Кюсе Т.А. и др. 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.
16. Голяр Н. Г. Туфи: використання в галузях економіки. – Рівне: Принт хауз, 2002. – 24 с.
17. Treacy M.N.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 p.
18. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – V. 87, N 1–3. – P. 243–254.
19. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Белик Ф.А. и др. Влияние кислотной активации на структуру и адсорбционные свойства глинистых минералов // Коллоидный журнал – 1973. – Т. 35, N 3. – С. 467–475.
20. Olivera A.M., Crizel I.E., Silveira R.S. et al. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts // Catal. Comm. – 2007. – V. 8, N 8. – P. 1293–1297.
21. Dams M., Drijkoningen L., Pauwels B. et al. Pd-Zeolites as heterogeneous catalysts in Heck chemistry // J. Catal. – 2002. – V. 209, N 1. – P. 225–236.

Поступила 21.03.2012, принята 23.04.2012

**Природні та хімічно модифіковані базальтові туфи.
Фазовий склад і каталітична активність поверхневих Cu(II)-Pd(II)-комплексів
у реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем**

Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, Л.Й. Резник

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, tlr@onu.edu.ua
Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К.Д. Ушинського,
Інститут фізики і математики, кафедра фізики
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса, 65020, Україна*

Вивчено фазовий склад зразків природного базальтового туфу з двох родовищ України, а також їх хімічно модифікованих форм. Встановлено, що співвідношення основних фаз клиноптилоліту, морденіту і монтмориллоніту визначається походженням мінералу та способом його хімічного модифікування. Тільки фаза монтмориллоніту після кип'ятіння зразків базальтового туфу в 3М HNO₃ протягом 9 і 12 год, а також після закріплення на них Pd(II) і Cu(II) зазнає структурних змін. Показано, що активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів в реакції окиснення монооксиду вуглецю знижується зі зменшенням вмісту фази монтмориллоніту в природному базальтовому туфі.

**Natural and chemically modified basalt tuffs.
Phase composition and catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes
in reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen**

T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, L.I. Reznik

*Mechnickov National University of Odessa,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65026, Ukraine, tlr@onu.edu.ua
Ushinskii South-Ukrainian Pedagogical University,
Institute of Physics and Mathematics, Department of Physics
26 Staroportofrankovskaya Str., Odessa, 65020, Ukraine*

Phase composition of samples of both natural basalt tuff from two Ukrainian deposits and its chemically modified forms have been studied. It has been found that the ratio of main phases of clinoptilolite, mordenite, and montmorillonite depends on the mineral origin and its chemical modification method. Some structural changes take place only in montmorillonite phase after both treatment of natural basalt samples in boiling 3M HNO₃ for 9 and 12 h and fixing Pd(II) and Cu(II) on it. The activity of Pd(II)-Cu(II)/H-BT catalyst in the reaction of carbon monoxide oxidation decreases when the content of montmorillonite phase in natural basalt tuffs diminishes.