



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

Стендова доповідь на 76 наукову конференцію професорсько-викладацького складу і наукових працівників

Вплив кислотної модифікації природного флогопіту на каталітичну активність закріплених комплексів Pd(II) та Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря

д. х. н., проф. Ракитська Т.Л., асп. Назар А. П.

Одеса – 2021

Фазовий склад

Дифрактограма природного флогопіту показує, що зразок є кристалічним і поліфазним за складом. За таким міжплощинними відстанями d , Å: 10,0929; 5,0464; 3,3643; 3,1514; 2,5232; 2,1814; 2,0136; 1,6821; 1,5406; 1,4418; 1,3703; 1,2675 однозначно визначається фаза флогопіту. Поряд з фазою флогопіту, у складі мінералу ідентифіковані фази діопсиду (diopside) 20° (d , Å): 27,596 (3,2298); 35,430 (2,5315); 49,627 (1,8355); вермикуліту 20° (d , Å): 6,229 (14,1779); 19,081 (4,6475); 21,261 (4,1757); 25,104 (3,5445). Наші дослідження показали, що при дії 0,5, 1,0, 3,0, 6,0 моль/л азотної кислоти помітних змін в структурі флогопіту не спостерігається.

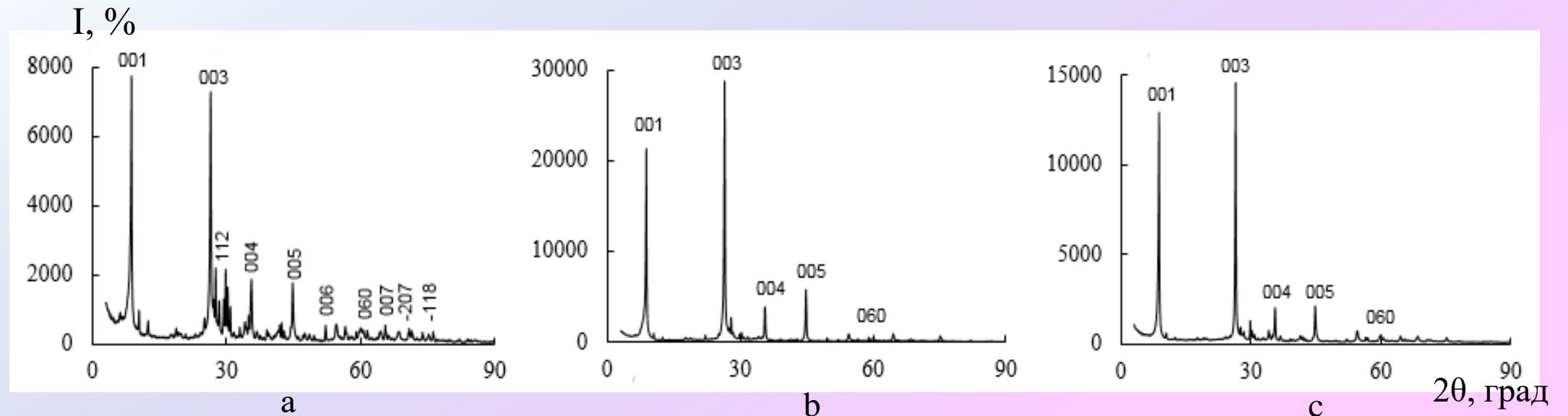


Рис. 1. Дифрактограми зразків природного флогопіту N-Phl (a), кислотньо-модифікованого флогопіту, 3Н-Phl-1 (b) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1 (c)

Морфологія

Флогопіт має типову пластинчасту морфологію, проте в природному зразку присутні домішкові фази, які представлені у вигляді агломератів різної форми і розмірів. Окремі ламели мають гладку поверхню без очевидних пор. Під дією азотної кислоти структура флогопіту зазнає змін.

У зразку 3Н-Phl-1 зберігається пластинчаста морфологія, проте з'являються окремі зруйновані деформовані шари з нерівними краями, поверхня яких зморшкувата і покрита заглибленнями. У випадку 6Н-Phl-1 між смужками утворюються порожнини різного розміру; краї нерівні. При нанесенні солей Pd(II) і Cu(II) на кислотну-модифіковану форму 6Н-Phl-1 розшарування посилюється; ламели частково зруйновані, поверхня не гладка, зморшкувата.

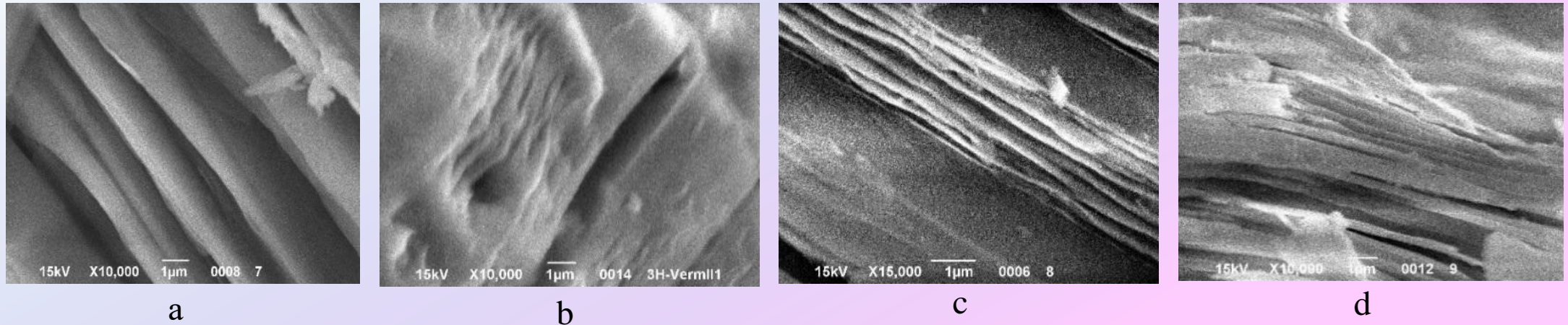


Рис. 2. СЕМ-зображення зразків природного (а), кислотну-модифікованого 3Н-Phl-1 (b), 6Н-Phl-1 (c) флогопіта і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6Н-Phl-1 (d)

FT-IR спектроскопія

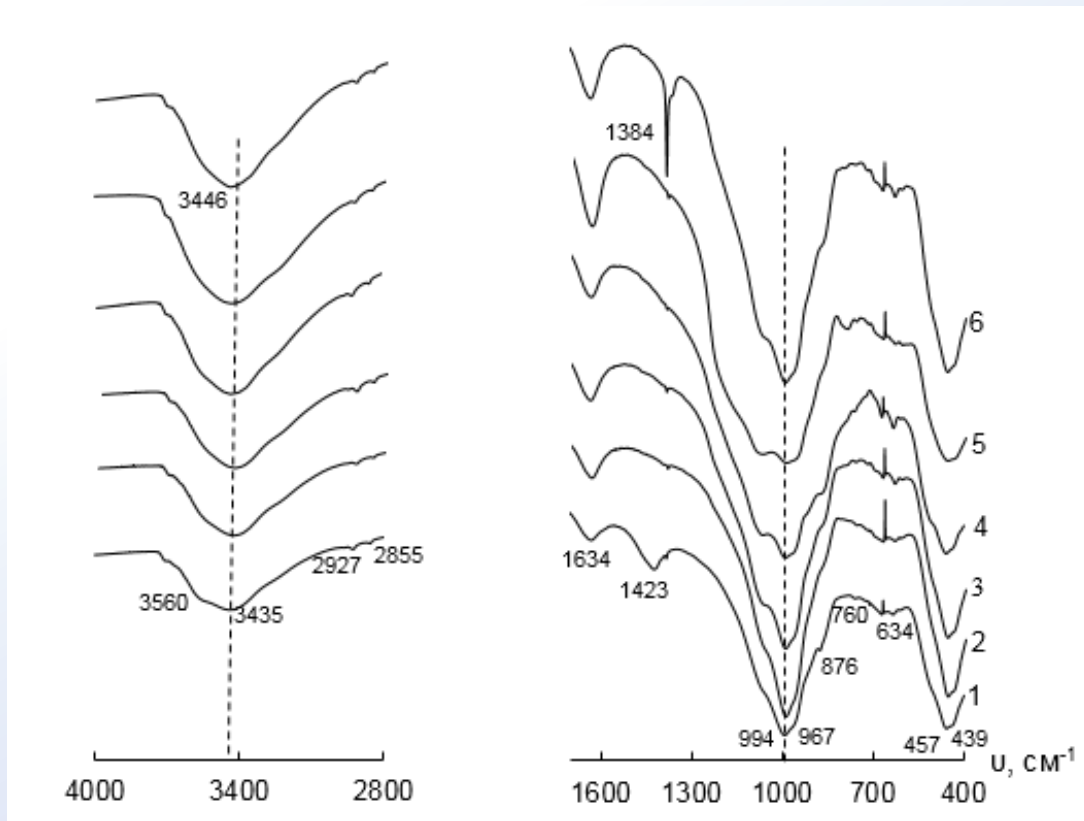


Рис. 3. FT-IR спектри зразків природного флогопіту N-Phl (1), кислотномодифікованих форм \bar{X} N-Phl-1 (2-5) і каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6N-Phl-1 (6).

\bar{X} , моль/л: 2 – 3,0; 3 – 4,0; 4 – 6,0; 5 – 8,0.

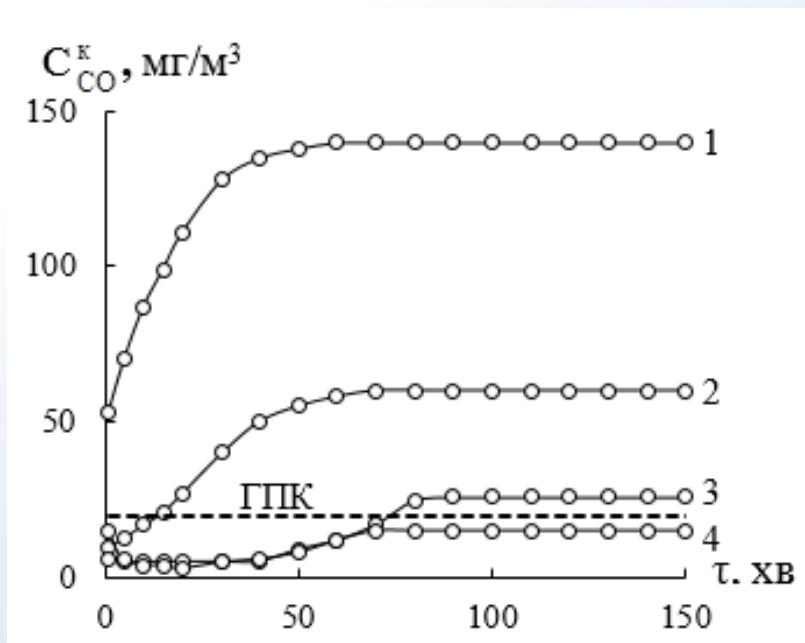
В спектрі каталізатора Pd(II)-Cu(II)/6N-Phl-1 в порівнянні зі спектром носія 6N-Phl-1 спостерігаються такі особливості:

- високочастотне зміщення ($\Delta\nu = + 11 \text{ cm}^{-1}$) в області валентних коливань молекул води, що свідчить про збурення водневих зв'язків під дією іонів Pd(II) і Cu(II);
- поява смуги при 790 cm^{-1} , яку приписують коливанням Si – O – Si в аморфному силікагелі, вказує на те, що під впливом іонів Pd(II) і Cu(II) відбувається також аморфізація флогопіту.

Гостра смуга при 1384 cm^{-1} обумовлена наявністю в складі каталізатора нітрату міді (II).

Тестування каталізатора

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; c_{\text{CO}}^{\text{к}} = 300 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$



Носій	h, см	$\tau_{\text{эф}}$, с	pH _s	C _{ст} , мг/м ³	$\eta_{\text{ст}}$, %
N-Phl	2,0	0,48	6,66	300	0
0,25H-Phl-1	2,1	0,50	6,09	300	0
0,5H-Phl-1	2,1	0,50	6,05	300	0
1H-Phl-1	2,2	0,52	6,01	300	0
3H-Phl-1	2,2	0,52	5,72	140	53
4H-Phl-1	2,3	0,55	5,69	60	80
6H-Phl-1	3,2	0,76	5,63	26	91
8H-Phl-1	3,3	0,79	5,57	15	95

Рис. 4. Залежність кінцевої концентрації CO від часу τ в реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu(NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$
 $\bar{\text{S}}$: 1 – 3H-Phl-1; 2 – 4H-Phl-1; 3 – 6H-Phl-1; 4 – 8H-Phl-1.