

МОНТМОРИЛЛОНИТЫ С РАЗВИТОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Рысев А.П., Конькова Т.В., Алехина М.Б., Канделаки Г.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, УЛК, кафедра ТНВ
kontat@list.ru*

Ключевые слова: монтмориллонит, переходные металлы, катализаторы

В литературе встречается большое количество работ по применению столбчатых глин в качестве катализаторов для различных реакций: гидроксирования, алкилирования, дегидрирования, окисления, изомеризации и т.д., что говорит о перспективности получения и исследования этих материалов. Слоистые алюмосиликаты с микропористой структурой получают путем обмена катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, находящихся в межслоевом пространстве, на неорганические полиядерные гидроксокаатионы. При последующей термообработке в результате дегидратирования и дегидроксирования внедренных полигидроксокаатионов, в межслоевом пространстве образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Такие кластеры (столбцы, пиллары), препятствуют сближению слоёв глины, в результате чего образуется микропористая двухмерная структура, в которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалом и может достигать 2 нм. Введение в структуру глины оксидов переходных металлов, способных подвергаться обратимым редокс-превращениям, позволяет получить весьма эффективные катализаторы для процессов с окислительно-восстановительным механизмом.

Целью данной работы являлся синтез кобальтсодержащих столбчатых глин с развитой микропористостью, для каталитических процессов, и изучение влияния параметров процесса пилларирования на свойства конечных продуктов.

Объектом модифицирования являлись образцы природных глин: Таганского месторождения (Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-98%; месторождения «Поляна» (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 56%; Латненского месторождения (Воронежская область), содержащей 15% монтмориллонита и 85% каолинита.

В качестве пилларирующих растворов были исследованы системы на основе водного раствора смеси нитратов алюминия и кобальта с мольным соотношением $Al^{3+}:Co^{2+} = 9:1$ и суммарной молярной концентрацией металлов 0,2 моль/л. Система подвергалась гидролизу, путём капельного прибавления щелочных растворов (гидроксида натрия, гидрата аммиака, карбонатов натрия и аммония), соотношение OH^-/Me^{n+} варьировалось от 1:1 до 1:2,5,

температура гидролиза составляла 25°C и 60°C. После 7 дней старения, модифицирующий раствор смешивали с навесками глины в соотношении 10 ммоль Me^{n+} / 1 гр глины. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 4 часов при двух температурных режимах (25°C и 60°C), после чего, декантированный осадок промывали дистиллированной водой, подвергали сушке при комнатной температуре и прокаливали при 400°C и 500°C, со скоростью нагрева 5 град/мин, в течение 2 часов.

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемной установке Nova 1200e Quantachrome. Содержание кобальта в образцах модифицированной глины определяли методом энергодисперсионного анализа флуоресценции рентгеновского излучения с помощью прибора Oxford Instruments X-max. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы исходной и модифицированной глины проводили на дериватографе Q-1500 D в интервале 20-1000 °C в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

Исследования показали, что текстурные параметры модифицированных глин значительно отличаются от таковых у исходных образцов. Величина пилларирующего эффекта находится в прямой зависимости содержания монтмориллонита в его составе. Так, удельная поверхность материалов увеличилась в 1,5-2 раза для Таганских глин, и практически не изменилась у Белгородской и Латненской глин. Поверхность микропор возросла у всех образцов: в 2-3 раза у Таганской глины, в 2-2,5 раза у Белгородской глины и в 5-6 раз у Латненской глины (поскольку в её структуре микропоры изначально отсутствовали).

Изучение влияния параметров интеркалирования на текстурные характеристики получаемых материалов, показало, что основными факторами, определяющие пористую структуру конечного продукта, являются природа гидролизующего агента, его количество, температура в процессе ионного обмена и прокаливания модифицированной глины.

Полученные образцы проявили каталитическую активность в реакции окисления азорубина пероксидом водорода и могут быть рекомендованы к применению в процессе очистки сточных вод от примесей органических веществ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.522.11.7046.