

УДК 541.183.2

## АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА, ФИКСИРОВАННОГО ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ Cr(III) И Cr(III)–Cu(II)

© 2001 г. А. И. Ратько\*, Г. В. Бондарева\*, А. С. Панасюгин\*\*, О. А. Белый\*\*

\* *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси  
220072 Минск, ул. Сурганова, 9*

\*\* *Научно-исследовательская лаборатория очистки газовых выбросов  
Белорусской государственной политехнической академии  
220072 Минск, просп. Ф. Скорины, 65.*

Поступила в редакцию 20.06.00 г.

Изучены сорбционно-структурные параметры и термическая устойчивость монтмориллонита, фиксированного полигидроксикомплексами Cr(III) и гетероядерными полигидроксикомплексами Cr(III)–Cu(II). Показано, что введение в состав монтмориллонита интеркалирующих агентов Cr(III) и Cr(III)–Cu(II) приводит к увеличению значения первого базального отражения ( $d_{001}$ ) до 1.85 нм в первом случае и до 1.98 нм – во втором. Найдена зависимость значений  $d_{001}$  и удельной поверхности от соотношения  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ , которая сохраняется при прокаливании образцов до температуры 500–800°C. Изучена сорбционная способность полученных образцов по отношению к ацетону, этанолу, бензолу, толуолу и воде.

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в решении проблем очистки газовых выбросов, характеризующихся низкими концентрациями загрязняющих веществ органической природы и огромными объемами, является использование адсорбентов-катализаторов, которые на первой стадии процесса очистки поглощают примеси из очищаемого воздуха, а затем, при повышении температуры, окисляют их до углекислого газа и воды. Традиционно используемые для очистки воздуха активные угли непригодны ввиду своей низкой термостойкости в окислительных средах. Наибольший интерес для этих целей представляют алюмосиликаты, поскольку, обладая высокими сорбционными свойствами, являются активными катализаторами многих реакций.

Среди алюмосиликатов следует выделить природные материалы, обладающие цеолитоподобной структурой и способные выступать в качестве носителя каталитической фазы глубокого окисления углеводородов, а именно, алюмосиликаты с фиксированной слоисто-столбчатой структурой [1, 2]. Структуры подобного типа формируются в результате раздвижения пакетов слоистых алюмосиликатов гидроксикомплексами многовалентных металлов, которые после прокаливания превращаются в кластеры оксидов, образуя опоры, фиксирующие слои глины на определенном расстоянии друг от друга.

В качестве интеркалирующих агентов наряду с полигидроксикомплексами алюминия, железа и золями кремнезема, представляющими наибольший интерес как объекты исследования, используют соединения Cr(III) [3, 4]. Пористая структура монтмориллонита, фиксированного оксидом хрома, рассмотрена в ряде работ [4–6]. Вместе с тем, встречаются публикации [7, 8], в которых показано, что минералы смектитового типа со слоисто-столбчатой структурой, полученные путем интеркалирования гетероядерных полигидроксикомплексов, оказываются более эффективными сорбентами и катализаторами по сравнению с минералами, “сшитыми” гомоядерными интеркалирующими агентами [7, 8]. В свете вышеизложенного целью данной работы явилось изучение адсорбционно-структурных свойств и термической устойчивости монтмориллонита, фиксированного гетероядерными гидроксикомплексами Cr–Cu.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали монтмориллонитовую глину Асканского месторождения (Грузия), химический состав которой представлен в табл. 1 [9].

Гетероядерные полигидроксикомплексы синтезировали путем направленного гидролиза хлорида хрома, для чего к серии растворов  $\text{CrCl}_3$  с концентрацией 0.2 моль/л при интенсивном перемешивании с постоянной скоростью прибавляли 0.2 М раствор NaOH таким образом, чтобы соот-

ношение  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$  (степень основности) равнялось 0.5, 1.0, 1.5, 2.0. Растворы выдерживали в течение трех суток при температуре 25°C, затем при перемешивании добавляли 0.2 М раствор хлорида меди в количествах, необходимых для создания соотношения Cr/Cu, равного 1 : 1. К полученным растворам полигидроксикомплексов Cr–Cu после выдерживания в течение трех суток при прежней температуре постепенно прибавляли суспензию монтмориллонита (3 мас. %) в количествах, обеспечивающих поддержание соотношения 10 мг-экв гидроксokатионов  $\text{Cr}^{3+}$  на 1 г монтмориллонита. Смеси выдерживали в течение двух часов, после чего модифицированный монтмориллонит, фиксированный гидроксикомплексами Cr (Cr-ФМ) и гетероядерными гидроксикомплексами Cr–Cu (Cr · Cu-ФМ), отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и подвергали термообработке при температуре от 120 до 800°C. Содержание хрома в полученных образцах в зависимости от степени их основности представлено в табл. 2.

Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) модифицированных образцов монтмориллонита определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе “Micromeritics 2200”. Значения первого базального отражения ( $d_{001}$ ) модифицированных глин определяли на дифрактометре “Simens 5000”. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе “Derivatograph-Q 1500 D” при скорости нагрева 10 град/мин навески образца массой 600 мг. Сорбционные свойства изучали эксикаторным методом при температуре 20°C.

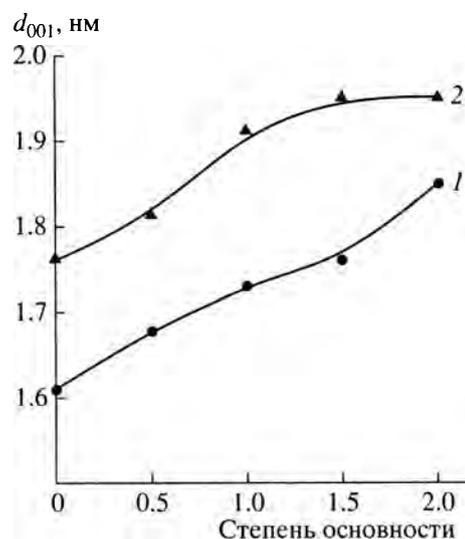


Рис. 1. Зависимости первого базального отражения  $d_{001}$  образцов монтмориллонита, фиксированного гидроксикомплексами Cr (1) и гетероядерными гидроксикомплексами Cr–Cu (2), от соотношения  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$  (степени основности) растворов хрома, использованных для модифицирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены значения pH растворов гидроксикомплексов Cr и Cr–Cu. Согласно литературным данным [10, 11], в растворах с pH до 2.45–2.95 хром существует преимущественно в виде моноядерных гидроксикомплексов  $\text{Cr}(\text{OH})_n^{2-n}$ , с ростом pH возрастает доля полиядерных гидроксикомплексов, и при pH выше 3.4 в растворах доминируют полигидроксикомплексы  $\text{Cr}^{3+}$ . Медь до pH 3 находится в растворах в виде аква-ионов [12]. Значения pH растворов гидроксикомплексов  $\text{Cr}^{3+}$  после добавления рассчитанного количества рас-

Таблица 1. Химический состав монтмориллонита Асканского месторождения [9]

Состав, мас. %								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Прочие
53.30	18.10	0.84	4.87	1.65	1.1	0.32	7.98	10.76

Таблица 2. Содержание ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах монтмориллонита, фиксированного полигидроксикомплексами Cr и гетероядерными полигидроксикомплексами Cr–Cu, в зависимости от соотношения  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$  (степени основности)

Образец	Степень основности				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
	Содержание хрома/меди, ммоль/г				
Cr-ФМ	0.78/0	0.98/0	1.04/0	1.60/0	2.05/0
Cr · Cu-ФМ	0.89/0.5	1.01/0.61	1.17/0.75	1.58/0.83	2.06/0.97

**Таблица 3.** Значение pH растворов гидроксокомплексов Cr и Cr–Cu в зависимости от соотношения  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$  (степени основности)

Комплексы	Степень основности				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Cr	2.25	3.62	3.85	3.95	4.05
Cr–Cu	2.02	3.25	3.45	3.65	3.50

творов  $\text{Cu}^{2+}$  несколько понижаются, что, по аналогии с системами, рассмотренными в [13], свидетельствует об усилении гидролиза солей металлов при их совместном присутствии, которое сопровождается образованием гетероядерных полигидроксокомплексов Cr–Cu [14, 15].

На рис. 1 представлена зависимость первого базального отражения ( $d_{001}$ ) образцов фиксированного монтмориллонита от степени основности гидроксокомплексов хрома, которые были использованы при модифицировании. Из приведенных данных видно, что для образцов как Cr–ФМ, так и Cr · Cu–ФМ с увеличением степени основности от 0 до 2.0 значение  $d_{001}$  растет (от 1.61 до 1.85 нм для первых и от 1.76 до 1.98 нм для вторых), что обусловлено увеличением размеров гидроксокомплексов Cr и Cr–Cu. Последнее может быть связано как с увеличением степени гидролиза металлов, так и с повышением по мере роста степени основности доли полиядерных гидроксокомплексов, имеющих по сравнению с моноядерными большие размеры [11].

Необходимо отметить, что на рентгенограммах модифицированных образцов как Cr–ФМ, так и Cr · Cu–ФМ пики  $d_{001}$  намного шире анало-

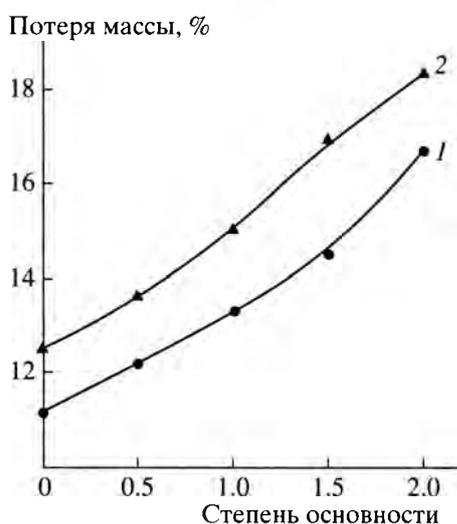
гичного пика для исходной глины, что отражает неравномерное раздвижение алюмосиликатных слоев монтмориллонита гидроксокомплексами Cr и Cr–Cu.

С другой стороны, данные табл. 2 свидетельствуют об увеличении содержания хрома от 0.78 до 2.05 ммоль/г в составе Cr–ФМ и от 0.89 до 2.06 ммоль/г в составе Cr · Cu–ФМ по мере роста степени основности от 0 до 2. Следовательно, с увеличением степени основности возрастает не только размер, но и количество гидроксокомплексов Cr и Cr–Cu в составе модифицированного монтмориллонита.

В то же время, согласно данным табл. 2, содержание гидроксоионов хрома в образцах Cr–ФМ и Cr · Cu–ФМ при одинаковых значениях степени основности приблизительно равно, поэтому более высокие значения  $d_{001}$  образцов Cr · Cu–ФМ по сравнению с образцами Cr–ФМ не являются следствием большего количества гидроксокомплексов хрома; скорее всего, они отражают различия в количестве атомов кислорода, OH-групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , входящих в состав интеркалированного полигидроксокомплекса Cr–Cu. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты термogravиметрического анализа (рис. 2), согласно которым образец Cr · Cu–ФМ характеризуется по сравнению с образцом Cr–ФМ более высокими значениями потери массы при нагревании до 900°C. В целом, представленная на рис. 2 зависимость относительной потери массы образцов от степени основности хорошо коррелирует с зависимостью  $d_{001}$  от этого параметра.

Изменение удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  полученных образцов в зависимости от степени основности гидроксокомплексов хрома, использованных при модифицировании, имеет характер, аналогичный описанным выше закономерностям, а именно, с увеличением степени основности от 0 до 2.0  $S_{\text{уд}}$  образцов Cr–ФМ и Cr · Cu–ФМ, прогретых при 120°C, возрастает от 135 до 320 м<sup>2</sup>/г и от 105 до 400 м<sup>2</sup>/г соответственно (рис. 3). Как и следовало ожидать, удельная поверхность после прокаливания при температурах 500 и 800°C, уменьшается, при этом характер зависимости  $S_{\text{уд}}$  от степени основности сохраняется. Так, при увеличении степени основности от 0 до 2 удельная поверхность после прокаливания при 500°C изменяется от 50 до 80 м<sup>2</sup>/г для Cr–ФМ и от 70 до 110 м<sup>2</sup>/г для Cr · Cu–ФМ, а после прокаливания при 800°C – от 15 до 35 м<sup>2</sup>/г и от 35 до 50 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Наблюдаемое уменьшение удельной поверхности модифицированных адсорбентов при термической обработке обусловлено сближением слоев алюмосиликатов вследствие дегидратации фиксирующих комплексов. Тот факт, что это уменьшение носит более драматический характер, чем было установлено в более ранних рабо-



**Рис. 2.** Зависимости потери массы образцами Cr–ФМ (1) и Cr · Cu–ФМ (2) от степени основности растворов хрома, использованных для их получения, при прокаливании на воздухе до температуры 900°C.

тах по изучению слоисто-столбчатых материалов [3, 4], связан, по-видимому, с неравномерностью раздвижения слоев алюмосиликатов, о чем упоминалось выше. Такая неравномерность приводит к образованию смешанных слоистых структур, которые, обладают различной устойчивостью к термообработке.

Поскольку указанные материалы предполагается использовать в составе адсорбентов-катализаторов, представлялось интересным исследовать их сорбционные свойства по отношению к ряду органических веществ. В табл. 4 представлены данные по сорбции ацетона, этанола, бензола, толуола и воды образцами Сг-ФМ и Сг · Си-ФМ со степенью основности 2, имеющими наибольшие значения удельной поверхности, и для сравнения – значения сорбционной емкости высококремнеземного цеолита НЦВК.

Как видно из приведенных данных, сорбционная емкость образцов Сг-ФМ и Сг · Си-ФМ по отношению к изученным сорбатам имеет близкие значения. Прокаливание при 500°C, приводит к значительному снижению сорбционной емкости образцов по воде – от 7.67 до 4.8 ммоль/г для Сг-ФМ и от 7.50 до 4.62 ммоль/г для Сг · Си-ФМ, что является следствием уменьшения объема микропор [7]. В несколько меньшей степени термообработка уменьшает сорбцию ацетона (от 2.40 до 1.93 ммоль/г для Сг-ФМ и от 2.64 до 2.10 ммоль/г для Сг · Си-ФМ) и этанола (от 2.33 до 1.66 ммоль/г для Сг-ФМ и от 2.26 до 1.67 ммоль/г для Сг · Си-ФМ). Обращает на себя внимание повышение сорбционной емкости прокаленных образцов по отношению к бензолу (от 1.00 до 1.30 ммоль/г для Сг-ФМ и от 1.05 до 1.20 ммоль/г для Сг · Си-ФМ) и толуолу (от 0.52 до 1.06 ммоль/г для Сг-ФМ и от 0.62 до 1.09 ммоль/г для Сг · Си-ФМ). Последнее, по-видимому, связано с увеличением при прокаливании средней ширины пор синтезированных столбчатых глин [6], что отмечалось ранее при фиксации монтмориллонита гидроксokатионами алюминия и, очевидно, является общей тенденцией для столбчатых глин [16]. Необходимо отметить, что значения сорбционной емкости синтезированных образцов, прогретых при 200°C, и цеолита НЦВК близки.

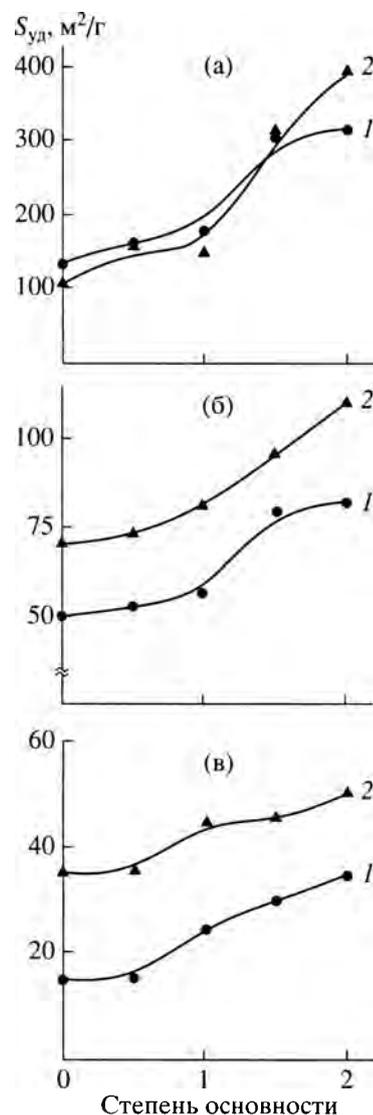


Рис. 3. Изменение удельной поверхности по азоту образцов Сг-ФМ (1) и Сг · Си-ФМ (2) в зависимости от степени основности при температуре прокаливании 120 (а), 500 (б) и 800°C (в).

Таким образом, проведенные исследования показали, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных гидроксокомплексов Сг–Си, обладают большей термостабильно-

Таблица 4. Сорбция воды и органических веществ образцами монтмориллонита Сг-ФМ и Сг · Си-ФМ в зависимости от температуры термообработки

Образец	Температура термообработки, °С	Сорбционная емкость, ммоль/г				
		вода	ацетон	этанол	бензол	толуол
Сг-ФМ	120	7.67	2.40	2.33	1.00	0.52
	500	4.80	1.93	1.66	1.30	1.06
Сг · Си-ФМ	120	7.50	2.64	2.26	1.05	0.62
	500	4.62	2.10	1.67	1.20	1.09
Цеолит НЦВК	200	7.80	2.62	2.30	1.16	0.70

стью и лучшими сорбционными характеристиками по сравнению с монтмориллонитом, фиксированным моноядерными гидроксокомплексами  $\text{Cr}$ , и могут представлять интерес в качестве адсорбентов-катализаторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянец Г.В. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 204.
2. Yu M.-Y., Lie Z., Min E. // Catal. Today. 1988. № 2. P. 321.
3. Tzou M.S., Pinnavaia T.J. // Catal. Today. 1988. V. 2. P. 243.
4. Volzone C. // Clays Clay Miner. 1995. V. 43. № 3. P. 377.
5. Mishra T., Parida K. // Appl. Catal. 1998. V. 166. № 1. P. 123.
6. Сычев М.В., Костоглод Н.Ю., Астрелин И.М. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 114.
7. Brandly S. M., Kydd R. A. // Catal. Lett. 1991. V. 8. № 4. P. 185.
8. Хи W.-Y., Xie X., Yao Y. et al. // Цийхка сюэбао=J. Catal. 1991. V. 12. № 1. P. 26.
9. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981.
10. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1993. № 3. С. 7.
11. Залевская Т.Л., Радион Е.В., Баев А.К. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1989. № 4. С. 4.
12. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 1. С. 66.
13. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1994. № 4. С. 7.
14. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1994. № 3. С. 9.
15. Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К. // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 6. С. 458.
16. Mookaya R., Jones W. // J. Catal. 1995. V. 153. P. 76.