

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 661.184.23+541.183.03

### МОНТМОРИЛЛОНИТ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ГЕТЕРОЯДЕРНЫМИ ПОЛИГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ Fe–Cr

© 1998 г. А. С. Панасюгин, А. И. Ратько, Н. П. Машерова

*Институт общей и неорганической химии АН Белоруссии, Минск*

Поступила в редакцию 30.12.96 г.

Методами РФА, химического и адсорбционно-структурного анализов изучены особенности формирования пористой структуры монтмориллонита, интеркалированного гетероядерными полигидроксикомплексами Fe–Cr. Введение сшивок Fe, Cr и Fe–Cr проводили путем контактирования суспензии глины с растворами полигидроксикомплексов с соотношением  $\text{OH}^-/(\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}) = 2$ . Содержание Fe и Cr в составе комплекса менялось от 0 до 100 мол. %. Показано, что изменение соотношения Fe : Cr в комплексе оказывает существенное влияние на адсорбционно-структурные параметры и термическую стабильность образцов.

Материалы со слоисто-столбчатой структурой, полученные на основе монтмориллонитовых глин, широко используются в различных областях сорбционной техники и в каталитических процессах [1]. Для фиксации слоев монтмориллонита обычно применяют индивидуальные гидроксокомплексы многовалентных металлов (Al, Fe, Zr и Cr) [2, 3].

В литературе известно мало работ по использованию в качестве модифицирующих агентов гетероядерных полигидроксикомплексов [4, 5].

Ранее нами с использованием полигидроксикомплексов Al, Zr, Fe, Fe–Zr, Fe–Ni и Cr–Cu синтезированы образцы интеркалированных монтмориллонитовых глин, изучено влияние концентрации модифицирующего комплекса на адсорбционно-структурные параметры и термическую стабильность данных материалов. В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в качестве модификаторов как индивидуальных, так и смешанных полигидроксикомплексов сорбционные характеристики полученных материалов изменяются экстремально. Область максимальных значений удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), сорбционного объема ( $V_s$ ) и первого базального отражения ( $d_{001}$ ) для всех изученных образцов находится в интервале концентраций 10–15 мг-экв модифицирующего комплекса на 1 грамм глины [6–10].

В настоящей работе изучены физико-химические свойства глинистых образцов, модифицированных смешанными полигидроксикомплексами железа–хрома. Данная система представляет несомненный практический интерес, так как железохромовые контакты широко используются в качестве катализаторов в реакциях восстановления [11], разложения бутылбензола [12], дегидри-

рования углеводородов [13], получения стирола [14], окисления [15] и др.

В качестве исходного материала использовали монтмориллонитовую глину Асканского месторождения (Грузия). Образцы синтезировали десятичасовым контактированием 1–3%-ной суспензии Na-монтмориллонита с гетероядерными полигидроксикомплексами железа и хрома, полученными в результате направленного гидролиза смеси их хлористых солей с последующей отмывкой, сгущением, формовкой и сушкой образцов. Концентрация комплексов составляла 15 мг-экв (Fe–Cr)/г глины. Соотношение Fe : Cr в составе комплексов варьировали от 0 до 100 мол. %. Степень основности комплекса, задаваемая отношением  $(\text{OH}^-)/(\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+})$ , равнялась 2. Обработка монтмориллонита полученными гидроксо-соединениями сопровождается их внедрением по ионнообменно-осадительному механизму в межпакетное пространство монтмориллонита с фиксацией слоев. Адсорбционно-структурные характеристики полученных образцов рассчитывали из данных изотерм сорбции паров бензола. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3. Содержание железа и хрома в модифицированных образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-3.

В качестве критерия изменения структуры глинистого минерала при взаимодействии его с полигидроксикомплексами металлов были выбраны значения первого базального отражения монтмориллонита ( $d_{001}$ ). Установлено, что  $d_{001}$  в зависимости от соотношения Fe : Cr изменяется сложным образом. Так,  $d_{001}$  достигает максимального значения (22.1 Å) при соотношении Fe : Cr в комплексе, равном 90:10 мол. %. Повышение содержания Cr в составе комплекса от 10 до 25 мол. % приводит к резкому снижению значений  $d_{001}$ ,

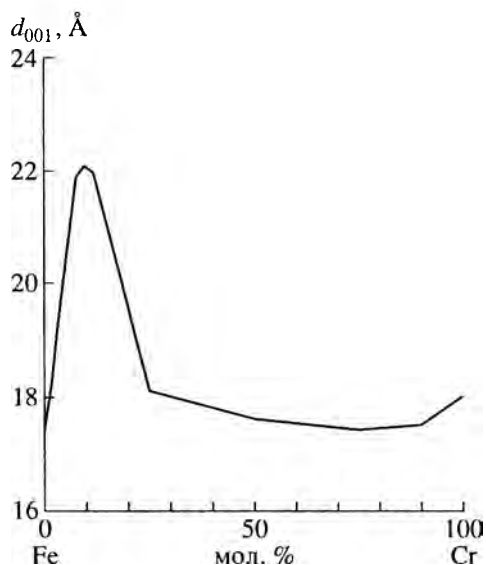
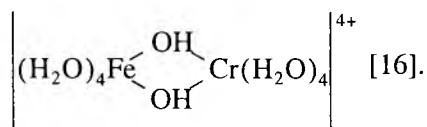


Рис. 1. Зависимость значений  $d_{001}$  от соотношения Fe–Cr в составе модифицирующего комплекса.

которые практически не изменяются в интервале соотношений Fe : Cr, равном 75 : 25–25 : 75 мол. %, находясь в пределах 17.0–17.3 Å (рис. 1). Наблюдаемый характер изменения  $d_{001}$  в зависимости от соотношения Fe : Cr в комплексе связан с закономерностями комплексообразования в процессе получения полигидроксо соединений. Учитывая, что величины рН образования индивидуальных полигидроксо комплексов железа и хрома значительно отличаются (2.71 и 4.3 соответственно), можно предположить, что присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в растворах, содержащих ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , способствует повышению степени гидролиза последних. Ионы же  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе ингибируют процесс гидролиза хрома, об этом свидетельствует падение рН при содержании в составе комплекса 10 мол. % Fe. Процесс образования гетероядерных полигидроксо комплексов сопровождается значительными изменениями в коллоидно-химическом состоя-

нии индивидуальных компонентов, оказывающими взаимное влияние друг на друга. Состояние и строение гетероядерных полигидроксо комплексов подробно изучены в работах [16, 17], согласно которым при получении комплексных соединений в процессе направленного гидролиза возможно образование как смесей индивидуальных гидроксо комплексов, так и взаимодействие между ними. При соотношении компонентов, равном 90 мол. % Fe и 10 мол. % Cr, смешанный комплекс состоит, согласно [17], из гетероядерных гидроксо катионов железа и хрома. В интервале соотношений Fe : Cr 25 : 75–75 : 25 мол. % наблюдается образование смешанных гетероядерных гидроксо катионов железа-хрома следующего состава:



Данные рентгенофазового анализа хорошо согласуются с результатами химического анализа (табл. 1), из которых видно, что введение в состав комплекса хрома ионов железа при соотношении Fe : Cr = 90 : 10 мол. % сопровождается повышением суммарной сорбции глиной ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Максимальная сорбция комплексов глиной наблюдается при соотношении Fe : Cr = 50 : 50 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания Cr ведет к постепенному снижению поглощения полигидроксо комплексов из-за снижения способности  $\text{Cr}^{3+}$  к образованию полимерных соединений в присутствии небольших количеств ионов железа.

Изотермы сорбции бензола модифицированными образцами имеют S-образный вид (тип H4 по классификации ИЮПАК) с хорошо выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса, начинающегося при относительных давлениях  $P/P_s$  выше 0.2–0.3. Из данных табл. 2 видно, что модифицирование монтмориллонита способствует синтезу образцов с развитой поверхностью. Монтмориллонит, интеркалированный комплексами с различным соотношением

Таблица 1. Поглощение комплекса в зависимости от его состава

Соотношение Fe–Cr, мол. %		Fe		Cr		Σ Fe–Cr сорбция, %	рН компл.
Fe	Cr	мг/г	% сорб.	мг/г	% сорб.		
100	0	143	50	–	–	50	2.71
90	10	135	53	10	38	52	3.05
75	25	92	44	32	48	45	3.71
50	50	70	50	94	72	61	4.24
25	75	26	37	112	57	52	4.5
10	90	12	43	98	41	41	4.06
0	100	–	–	41	16	16	4.3

Таблица 2. Адсорбционные параметры образцов

Соотношение Fe–Cr, мол. %		Температура прокаливания, °C							
		120		400		600		800	
Fe	Cr	$S_{уд}$	$V_s$	$S_{уд}$	$V_s$	$S_{уд}$	$V_s$	$S_{уд}$	$V_s$
100	0	142	0.17	69	0.152	54	0.17	41	–
90	10	160	0.12	98	0.17	85	0.15	58	–
75	25	166	0.12	102	0.15	98	0.14	59	–
50	50	168	0.13	102	0.125	95	0.14	81	–
25	75	139	0.104	97	0.14	96	0.14	48	–
10	90	146	0.11	96	0.13	81	0.12	42	–
0	100	118	0.105	102	0.14	72	0.21	38	–

Примечание. Значения  $S_{уд}$  и  $V_s$  имеют размерность  $м^2/г$  и  $см^3/г$  соответственно;  $S_{уд}$  при  $800^{\circ}C$  определяли по низкотемпературной адсорбции  $N_2$ .

Fe : Cr, имеет  $S_{уд}$  в пределах 115–170  $м^2/г$  и  $V_s$  в пределах 0.1–0.17  $см^3/г$ . Величина удельной поверхности в зависимости от состава модифицирующего железохромового комплекса изменяется экстремально. Максимум ее значений приходится на состав комплексных ионов, соответствующий соотношениям Fe : Cr 25 : 75–75 : 25 мол. %. Установленный характер изменения  $S_{уд}$  синтезированных образцов в зависимости от состава модифицирующего комплекса аналогичен изменению величины удельной поверхности соосажденных гидроксидов железа и хрома от состава [18]. Авторы этих работ связывали наблюдаемый характер изменения  $S_{уд}$  от состава со взаимным влиянием гидроксидов железа и хрома друг на друга. Происходит торможение роста частиц гидроксидов в процессе формирования осадков и, как следствие, увеличение удельной поверхности. Высокие значения величин сорбции в области малых относительных давлений указывают на наличие в их структуре значительного количества мелких пор. В то же время отчетливый гистерезис характерен для сорбентов с переходной пористостью. При отношениях  $P/P_0$ , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционных кривых, что указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 200 Å. Таким образом, анализ изотерм адсорбции–десорбции паров бензола для образцов, модифицированных гидроксокомплексами Fe–Cr, позволяет отнести последние к сорбентам с пестропористой структурой.

Изучена также термическая стабильность синтезированных материалов в интервале температур 120–900°C.

На рис. 2 представлены кривые, характеризующие относительное изменение величины удельной поверхности  $A$  в зависимости от температуры прокаливания. Величину  $A$  рассчитывали по формуле:  $A = [1 - (S_1 - S_2)/S_1] \times 100\%$ , где  $S_1$  – удельная

поверхность образцов, прокаленных при  $120^{\circ}C$ , а  $S_2$  – удельная поверхность образцов, прокаленных при заданной температуре  $t$ . Приведенные данные свидетельствуют о том, что для образцов монтмориллонита, модифицированных гомоядерными полигидроксокомплексами Fe и Cr, прокаленных в интервале 400–800°C, удельная поверхность резко сокращается. Для образцов, при синтезе которых использовали смешанные гидроксокомплексы, наблюдается повышение термической стабильности, что выражается в наличии горизонтального плато на кривых зависимости относительного изменения величины удельной поверхности  $A$  в зависимости от темпе-

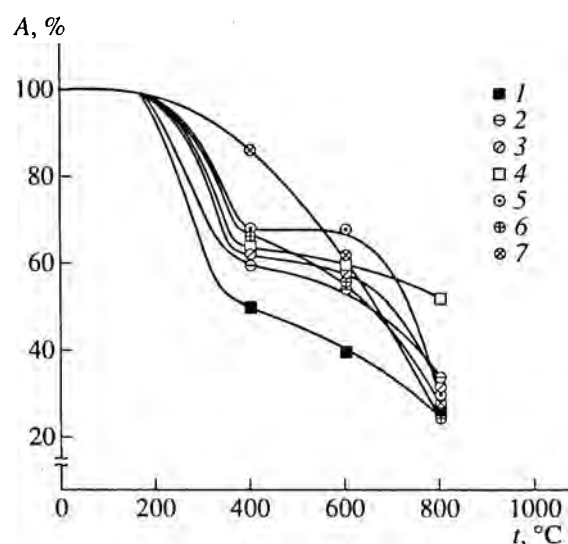
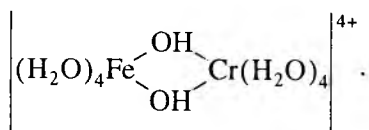


Рис. 2. Относительное изменение удельной поверхности ( $A$ ) образцов в зависимости от температуры прокаливания. 1 – 100 мол. % Fe, соотношение Fe : Cr, мол. %; 2 – 90 : 10; 3 – 75 : 25; 4 – 50 : 50; 5 – 25 : 75; 6 – 10 : 90; 7 – 100 мол. % Cr.

ратуры прокаливания в интервале 350–800°C. Этот эффект наиболее заметен для материала, полученного с использованием комплекса состава Fe : Cr = 50 : 50 мол. %, при этом А составляло 53% (800°C). Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 900°C сопровождалось практически полным спеканием, что связано с превращением монтмориллонита в непористую плотную керамическую массу.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование монтмориллонита смешанными олигомерными полигидроксокомплексами железа–хрома позволяет существенно повысить его адсорбционно-структурные характеристики и термостабильность. Установлено, что наиболее развитой пористостью и термостабильностью обладают образцы монтмориллонита, модифицированные гетероядерными гидроксокомплексами следующего состава:



#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Ming-Yuan, Lin Zhonghui, Enze // *Catalysis Today*. 1988. № 2. P. 321.
2. Pinnavaia T.J., Ming-Shin Tzou, Landau S.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 4785.
3. Ocelli M.L. // *J. Mol. Catal.* 1986. V. 35. № 3. P. 377.
4. Yavanaka S., Inoue Y., Hattori M. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992. V. 65. № 9. P. 2494.
5. Brandley S.M., Kydd R.A. // *Catal. Lett.* 1991. V. 8. № 4. P. 185.
6. Комаров В.С., Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е. и др. // *Весці АН Б. Сер. хім.* 1992. № 2. С. 8.
7. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е. и др. // *Журн. прикл. химии.* 1993. № 5. С. 1030.
8. Комаров В.С., Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е. и др. // *Коллоидный журнал.* 1995. Т. 57. № 1. С. 51.
9. Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратько А.И. // *Весці АН БССР. Сер. хім. н.* 1991. № 5. С. 20.
10. Ратько А.И., Гуревич И.Г., Комаров В.С. и др. // *Неорган. материалы.* 1995. Т. 31. № 11. С. 1344.
11. Jalinek J.F. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1963. V. 28. № 2. P. 504.
12. Krause A. // *Monatsh. Chem.* 1964. V. 94. № 4. P. 793.
13. Скляр В.Г., Лебедев Е.В., Закупра В.А. // *Нефтехимия.* 1964. Т. 4. № 2. С. 209.
14. Vahala J., Vyroubal Č. // *Chem. Prum.* 1966. V. 16. № 1. P. 10.
15. Wilson A. // *Gas (Ital.).* 1964. V. 14. № 2. P. 39.
16. Чудновская О.Н., Баев А.К., Залевская Т.Л., Радион Е.В. // *Весці АН БССР. Сер. хім.* 1988. № 3. С. 7.
17. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. // *Весці АН Б. Сер. хім.* 1992. № 3–4. С. 7.
18. Чальий В.П. *Гидроокиси металлов.* Киев: Наук. думка, 1972. 161 с.