

Бентонитовые глины – исходное сырье для создания катализаторов глубокого окисления органических загрязнений воздуха

Студентки гр.10405317: Герасикова А.А., Микишко А.В.
 Научные руководители – Панасюгин А.С., Кулинич И.Л.
 Белорусский национальный технический университет
 г. Минск

В 70-е годы был открыт новый класс веществ, который называют слоисто - столбчатыми силикатами (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами.

В 1979-1980 гг. было обнаружено у глин модифицированных гидроксокомплексами металлов, кислотную каталитическую активность и свойства молекулярных сит. При этом средний заряд такого гидроксокомплекса может меняться в зависимости от степени гидролиза и плотности отрицательного заряда на поверхности минерала, где он адсорбирован. Это приводит к равномерному, равноудаленному расположению адсорбированных гидроксокатионов как в одном слое, так и от слоя к слою. Объем пор в столбчатой структуре такого рода может варьироваться путем применения различных модифицирующих гидроксокатионов и образцов глин с различной плотностью заряда на силикатных слоях. Так при использовании Al - и Zr - монтмориллонитов в качестве катализаторов крекинга нефти был получен повышенный, по сравнению с цеолитными катализаторами, выход легких фракций (дизельного топлива). Отмечена способность монтмориллонита, модифицированного полигидроксидами $[Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ - (Al13) адсорбировать избирательно молекулы мезителена из смеси его с изодуролом, а также избирательно сорбировать азот, бензол и неопентан.

Свойства высокоселективных молекулярных сит могут быть присущи только модифицированным глинам с равномерным распределением оксидных столбиков и, следовательно, пор в межслоевом пространстве. Такое распределение возникает в тех случаях, когда в качестве обменного катиона вводится гидроксокомплекс металла (например, $Zr_4(OH)_8$) в общем виде $[Zr_4(OH)_{16-n}(H_2O)_{n+8}]^{n+}$ или более чаще упоминаемая формула $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$.

К числу металлов, способных образовывать олигокатионы, относится также ионы Cr. Полученный из нитрата хрома и гидроксида аммония раствор олигокатиона Cr^{3+} имеет фиолетовый цвет ему приписывают формулы $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{11}]^{6+}$ или $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{10}]^{4+}$. Фиксированный им бентонит обладает удельной поверхностью 165 м²/г межслоевое расстояние при этом составляет 12 - 14 Å, следует отметить, что в зависимости от условий синтеза, межслоевое расстояние находятся в пределах 18 - 28 Å. Дальнейшие исследования показали, что интеркалированные глинами Cr - содержащие образцы характеризуются бимодальным распределением пор 8 - 9 и 2000 Å, с преобладанием пор макроскопических размеров.

В ряде случаев, при использовании фиксированных слоистых силикатов, остро встает вопрос стабильности их работы в каталитических процессах. Для решения этой проблемы было предложено использовать различные композиции, например, в реакции крекинга при добавлении к сшитому монтмориллониту 30% цеолита HY существенно увеличивается ресурс работы катализатора.

Использование в качестве сшивающих агентов смешанных полигидроксокомплексов позволяет повышать не только межслоевое расстояние и адсорбционные параметры, но и существенно влиять на термостабильность получаемых материалов, что установлено при изучении систем: Al-Fe, Fe -Cr, Fe -Ni, Fe -Zr Fe -P.З.М. (Y, In, La, Ce) и Cu-Cr [1-6].

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 слоя, окисляют их до углекислого газа и воды. Традиционно используемые для очистки воздуха активные угли непригодны ввиду своей низкой механической и термической стойкости в окислительных средах. Наибольший интерес для этих целей представляют бентонитовые глины, которые являются активными катализаторами многих реакций, в частности с большим содержанием монтмориллонита, которые после модифицирования обладают цеолитоподобной структурой и способные выступать в качестве носителя каталитической фазы глубокого окисления углеводородов [7–11].

В качестве объектов исследований были выбраны смешанные адсорбенты-катализаторы, полученные на основе монтмориллонитовой глины Асканского месторождения слоистостолбчатого строения, где для фиксации слоев использовали гетероядерные полигидрокомплексы хрома и меди со шпинельным соотношением компонентов и цеолит НЦВК с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 81,7.

Концентрация вводимого комплекса составляла 10 мг-экв (Cu-Cr) на грамм глины. Олигомерный комплекс Cu-Cr получали титрованием смеси хлоридов металлов раствором NaOH, взятых в соотношении $[\text{Cu-Cr}]:\text{OH}=2:1$ до $[\text{Cu-Cr}]:\text{OH}=1:2$; при этом значения pH комплекса находились в интервале 3,5–4,5. Соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CuO}$ в полигидрокомплексе составляло 2:1

В ходе выполнения исследовательских работ установлено, что при поступлении в реактор содержащий адсорбент-катализатор модельной смеси ацетон-этанол (50-50 мол. %) с суммарной концентрацией 200 мг/м^3 степень сорбции составила 99,7%. В режиме нейтрализации адсорбированной органики (нагрев около 250°C) Степень конверсии до CO_2 и H_2O составила: по ацетону 99,8%, по этанолу- 99,9%.

Список используемых источников

1. Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратько А.И. и др./ Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония // Весці АН БССР сер. Хім. Н. № 2, 1992 с. 8-12.

2. Ратько А.И., Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П. и др./ Монтмориллонит, интеркалированный олигомерными комплексами Fe-Ni // ЖПХ 1993 №5, с. 1030-1034.

3. Panasyugin A.S., Rat'ko A.I., Trofimenko N.E., Masherova N.P. /The Intercalation of Polyhydroxocomplexes of Polyvalent Metals in the Interlayer Space of Montmorillonite // 37. Hauptversammlung der Colloid-Gesellschaft. 26-29 sep. 1995, Dresden. P. 55.

4. Комаров В.С., Трофименко Н.Е., Панасюгин А.С. и др./ Влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей железа// Коллоидный Журнал 1995 т.57 №1 с. 51-54.

5. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Машерова Н.П./ Монтмориллонит интеркалированный гетероядерными гидро- ксокомплексами $\text{Fe}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ // ЖХХ 1998 т.43, № 9, С. 1437-1440.

6. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П./ Влияние смешанных гидроксо-комплексов Fe-Al на пористую структуру монтмориллонита// Коллоидный журнал 1999 т.62 №5 с1-6.

7. Panasyugin A.S., Masherova N.P., Rat'ko A.I. /The use of bimetallic oligomeric complexes as interlayers fixers of montmorillonite // 6.Wolfgang –Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft. Julich 4-6 Juni 1998. Germany. P. 31.

8. Белый О.А., Панасюгин А.С. /Перспективный способ очистки выбросов для литейных цехов// Литье и металлургия 2000., №2 с.34 -37.

9. Ратько А.И., Панасюгин А.С., Бондарева Г.В., Белый О.А. /Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, фиксированного гидроксокомплексами Cr(III) и Cr(III)-Cu(II)// Коллоидный журнал 2001.-т.63, №5 с.1-5.

10. Панасюгин А.С., Бондарева Г.В., Китикова Н.В., Струкова О.В./ Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксо-комплексами железа и редкоземельных металлов//Коллоидный журнал, 2003, №3 с 520-523.

11. Панасюгин А.С., Бондарева Г.В., Машерова Н.П. Удаление диоксида серы и аммиака из воздушной среды Сб. Metallургия №27, 2003, с.142–145.