БАЙКАЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БАДМАЕВА САЯНА ВАСИЛЬЕВНА

**СИНТЕЗ AI- И Fe/Al- ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ
МОНТМОРИЛЛЛОНИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

кандидат химических наук, с.н.с. С.Ц. Ханхасаева





доктор технических наук,
профессор А. А. Рязанцев

Иркутск

2005

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И

7

ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

1. [Общая характеристика слоистых силикатов 7](#bookmark0)
2. Физико-химические свойства слоистых силикатов

монтмориллонитового состава 12

1. [Природа активных центров на поверхности слоистых силикатов 14](#bookmark2)
2. Каталитические и адсорбционные свойства интеркалированных





*\*

слоистых силикатов

1.5 Задачи и направления диссертации 39

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 41

1. Исходные вещества 41
2. Методики синтеза А1-, Fe/Al-, Fe-интеркалированных материалов 41
3. Приборы и оборудование 45
4. Методики физико-химических измерений 46
5. Методики оценки каталитических свойств 47

Глава 3. А1-ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ:

ТЕКСТУРНЫЕ, КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 49

1. [Текстурные характеристики слоистых силикатов 49](#bookmark12)

[3.1.1 .Текстурные характеристики природного монтмориллонита 49](#bookmark13)





1. [Текстурные свойства Al-интеркалированных ММ 55](#bookmark14)
2. [Адсорбционные свойства Al-интеркалированных ММ 62](#bookmark15)
3. [Кислотно-каталитические свойства Al-интеркалированных ММ 72](#bookmark18)
4. [Кислотные свойства Al-интеркалированных ММ 72](#bookmark19)
5. [Каталитические свойства Al-интеркалированных ММ 75](#bookmark6)

[Глава 4. Fe/Al - ИНТЕРК А ЛИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ: ТЕКСТУРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 79](#bookmark11)

1. Текстурные свойства Fe/Al-MM 79
2. Каталитические свойства Fe/Al-интеркалированных ММ 82

ВЫВОДЫ 99

[СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 100](#bookmark31)

ЛИТЕРАТУРА 101







*1‘Ъ\**





4





 







**і**



 





1. Выяснить зависимость влияния методов и условий синтеза на текстурные свойства А1-, Fe/Al- интеркалированных ММ.
2. Изучить адсорбционные свойства А1-интеркалированных материалов по отношению к органическим красителям в водных растворах.
3. Изучить кислотные свойства поверхности Al-интеркалированных материалов, исследовать их каталитические свойства в реакциях кислотного катализа: димеризации ацетона и присоединения метилового спирта к окиси пропилена. Исследовать зависимость каталитической активности А1-ММ от их кислотности.
4. Исследовать каталитические свойства Fe/Al-MM в реакции окисления водных растворов фенола. Изучить кинетические закономерности окисления фенола в присутствии Fe/Al-MM. Установить зависимость каталитической активности и устойчивости различных Fe/Al-MM от методов их получения.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы БИП СО РАН, а также в рамках гранта РФФИ №01-05-97254 «Слоистые *силикаты* Забайкалья - перспективные материалы для получения новых высокоэффективных сорбентов и катализаторов для защиты окружающей среды озера Байкал», ФЦП «Интеграция» №33216 «Слоистые силикаты Забайкалья, разработка сорбентов и катализаторов на основе слоистых силикатов Забайкалья и переходных металлов» (Новосибирск, Институт катализа СО РАН), хоздоговорных работ с Омским институтом проблем переработки углеводородов СО РАН по теме «Исследование физико­химических свойств бентонитовых глин Забайкалья и получение на их основе экологически безопасных сорбентов».

Научная новизна работы. Интеркалированием природного монтмориллонита Мухор-Талинского месторождения (Бурятия) ПГК алюминия и смешанными ПГК алюминия и железа синтезированы новые пиллар- материалы. Получен широкий набор данных по структурным, текстурным и адсорбционным свойствам исследуемых материалов. Рассмотрена связь этих характеристик с условиями получения пиллар-материалов.

Синтезированные А1-ММ впервые были использованы в кислотно- ■ каталитических реакциях димеризации ацетона и присоединения метилового

*■f 4*

спирта к окиси пропилена. Полученные Fe/Al-MM были использованы в реакции окисления фенола. Изучены кинетические закономерности протекания реакции окисления фенола пероксидом водорода: зависимость скорости реакции от концентраций катализатора, pH, температуры. На основе проведенного исследования разработан катализатор Fe/Al-MM и новый способ окисления фенола в водных растворах.

Практическая значимость работы. Fe/Al-MM является эффективным

* катализатором реакции окисления водных растворов фенолов и превосходит по ряду параметров известные катализаторы, что позволяет рекомендовать его для использования в процессах каталитической очистки фенолсодержащих сточных вод. Синтезированные в работе А1-ММ могут быть использованы в качестве кислотных катализаторов реакций димеризации ацетона и присоединения
* ' ч

метилового спирта к окиси пропилена, которые применяются в химической промышленности. Пиллар-материалы на основе глин обладают высокими значениями адсорбционной емкости по отношению к органическим соединениям анионного типа и могут найти применение в качестве сорбентов органических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод интеркалирования монтмориллонита полигидроксокомплексами алюминия и железа. Изучены текстурные и физико­химические свойства полученных материалов.
2. Определены количество и сила кислотных центров на поверхности различных форм ММ: Н-ММ, Na-MM, А1-ММ. Установлено, что на поверхности А1-ММ присутствуют льюисовские и бренстедовские кислотные центры с Н0 от +3.3 до -5.6. При введении в межслоевое пространство различных катионов сила кислотных центров возрастает в ряду А1із04о?+> РҐ> Na+.
3. Впервые изучены каталитические свойства Н-ММ, Na-MM и А1-ММ в реакциях димеризации ацетона и присоединения метилового спирта к окиси пропилена. Установлено, что каталитическая активность различных форм ММ коррелирует с количеством и природой кислотных центров и уменьшается в следующем ряду: Al-MMl>H-MM>Na-MM.

4.0тработаны и сопоставлены между собой в реакции полного окисления фенола методики введения ионов железа в слоистые материалы. Установлено, что введение ионов железа через смешанный Fe/Al гидроксокомплекс предпочтительнее, чем введение через железогидроксидные комплексы, поскольку это приводит к увеличению площади поверхности и уменьшению вымываемости активного компонента.

5. Получен катализатор Fe/Al-ММІ, позволяющий эффективно проводить реакцию окисления фенола пероксидом водорода, при следующих условиях: концентрации катализатора 0.5 -^1.5 г/л, кислотности среды pH = 2 6.2, и

температуре 50 *+* 70°С. С экологической точки зрения, процесс окисления протекает в достаточно мягких условиях (нейтральная среда, 50-60°С, 1атм.). Полное окисление фенола достигается при [H202]/[PhOH] = 14 моль/моль. На основе проведенного исследования разработан новый способ окисления фенола.