Конькова Татьяна Владимировна. Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов: диссертация ... доктора Технических наук: 05.17.01 / Конькова Татьяна Владимировна;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»], 2018

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Конькова Татьяна Владимировна**

**Получение и модифицирование пористых  
наноструктурированных материалов на основе  
оксидов алюминия и кремния с функциональными  
свойствами сорбентов и катализаторов**

1. **- Технология неорганических веществ**

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

**Москва 2017**

**Содержание**

**Введение 7**

**Глава 1. Строение, методы получения, модифицирования и применения пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алю­миния и кремния для процессов очистки и разделения в жидких и газо­вых средах (литобзор) 16**

* 1. [**Природные слоистые алюмосиликаты 16**](#bookmark3)
     1. ***Строение и свойства слоистых алюмосиликатов* *16***
     2. ***Методы модифицирования слоистых алюмосиликатов* *21***
     3. ***Пилларирование слоистых алюмосиликатов* *23***
  2. [**Цеолиты 32**](#bookmark4)
     1. ***Строение цеолитов типа X, Y, ZSM- 5* *32***
     2. ***Синтез и модифицирование цеолитов* *35***
  3. [**Синтетические нанопористые оксиды кремния, алюминия, алюмо­силикаты 38**](#bookmark5)
     1. ***Оксид кремния* *38***
     2. ***Оксид алюминия* *41***
     3. ***Алюмосиликаты* *43***
  4. **Методы очистки сточных вод с использованием пористых алюмо­силикатных материалов 44**
     1. ***Характеристика сточных вод*, *содержащих органические красите­ли, методы очистки и их сравнительная оценка* *44***
     2. ***Каталитическое окисление органических веществ пероксидом во­дорода - гетерогенный процесс типа Фентона* *51***
     3. ***Осажденные и смешанные системы* *54***
     4. ***Нанесенные каталитические системы* *57***
        1. *Катализаторы на основе оксида алюминия* *57*
        2. *Каталитические системы на основе оксида кремния* *59*
        3. *Цеолитсодержащие катализаторы* *61*
        4. *Катализаторы на основе слоистых алюмосиликатов* *63*
  5. [**Применение пористых материалов для очистки и разделения газо­вых сред 66**](#bookmark10)
     1. ***Методы адсорбционного разделения воздуха* *66***
     2. ***Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах* *72***
     3. ***Адсорбционное разделение смеси кислород-аргон* *76***
     4. ***Адсорбция диоксида углерода их газовых сред* *80***
  6. **Заключение к главе 1 83**

[**Глава 2. Модифицирование природных слоистых алюмосиликатов для адсорбционных и каталитических процессов 86**](#bookmark12)

1. **Исходные материалы, пилларование, методы исследования слои­стых алюмосиликатов 86**
2. ***Исходные материалы* *86***
3. ***Методики модифицирования природных алюмосиликатов*, *оптими­зации условий пилларирования* *86***
4. ***Физико-химические исследования свойств материалов* *89***
5. *Исследование текстурных характеристик* *89*
6. *Термический анализ* *90*
7. *Элементный анализ* *90*
8. *Рентгеноструктурный анализ и морфология частиц* *90*
9. *Спектроскопия комбинационного рассеяния рентгеновских лучей....90*
10. *Исследование электронного состояния поверхности материалов.90*
11. *Исследование электрокинетического потенциала* *91*
12. *Исследование адсорбции паров воды* *91*
13. *Адсорбционные исследования в водных растворах* *91*
14. *Исследование каталитической активности материалов* *91*
15. *Исследование стабильности катализаторов* *9З*
16. *Исследования адсорбционных свойств материалов относительно*

*макрокомпонентов воздуха* *9З*

1. *Формование материалов* *94*
2. *ИК-спектроскопия* *94*
3. [**Влияние условий модифицирования и состава природных алюмоси­ликатов на пористую структуру пилларированных материлов 94**](#bookmark15)
4. ***Зависимость текстурных характеристик пилларированных мате­риалов от природы гидролизующего агента* *94***
5. ***Влияние соотношения ОН-:Меп+ и концентрации растворов на по­ристую структуру материалов* *98***
6. ***Влияние состава природного слоистого алюмосиликата на тек­стурные параметры пилларированных материалов* *105***
7. ***Влияние температуры прокаливания на параметры пористой***

***структуры пилларированных алюмосиликатов* *108***

1. ***Исследование структуры слоистых алюмосиликатов* *112***
2. **Оптимизация условий пилларирования слоистых**

**алюмосиликатов 115**

1. **Сорбционная способность слоистых алюмосиликатов относительно**

**паров воды и стабильность пористой структуры 123**

1. **Адсорбционные свойства слоистых алюмосиликатов по отношению**

**к органическим красителям в водной фазе 131**

1. **Исследование активности и устойчивости катализаторов на основе слоистых алюмосиликатов в реакции окислительной деструкции орга­**

**нических красителей в водных растворах 134**

1. ***Сравнительный анализ гомогенного и гетерогенного окисления ор­ганических красителей* *134***
2. ***Катализаторы на основе пилларированых слоистых алюмосилика­тов* *143***
   1. [**Адсорбционная способность пилларированных слоистых алюмоси­ликатов относительно макрокомпонентов воздуха 152**](#bookmark25)
   2. **Заключение к главе 2 163**
   3. **Технологические решения процессов модифицирования и примене­ния природных алюмосиликатов для очистки и разделения жидких и га­зовых сред 166**

[**Глава 3. Функциональные пористые материалы на основе оксидов алюминия и кремния, полученные золь-гель методом 171**](#bookmark27)

1. [**Исходные вещества, методики получения и модифицирования мате­риалов на основе оксидов алюминия и кремния 171**](#bookmark28)
2. ***Синтез и модифицирование силикагелей* *171***
3. ***Синтез и модифицирование алюмосиликагелей* *178***
4. **Влияние условий синтеза на пористую структуру и морфологию си- ликаге-**

**лей 179**

1. ***Влияние строения темплата, условий сушки и модифицирования***

***переходным металлов на пористую структуру силикагелей* *179***

1. ***Влияние строения исходных силанов и соотношения реагентов на***

***текстурные характеристики силикагеей* *188***

1. ***Пористая структура и свойства силикагелей*, *синтезированных в***

***эмульсионных средах* *195***

1. ***Синтез*, *модифицирование и адсорбционные свойства***

***аэросиликагелей* *200***

1. [**Влияние условий синтеза и состава на пористую структуру, морфо­логию и стабильность алюмосиликагелей 210**](#bookmark38)
2. **Исследование активности и стабильности катализаторов на основе**

**силикагелей и алюмосиликагелей в водной фазе 218**

1. [**Заключение к главе 3 225**](#bookmark43)

**Глава 4. Катализаторы на основе оксида алюминия для окислительной**

**деструкции органических веществ в водной фазе 228**

1. [**Исходные вещества, методики получения, модифицирования и ис­следования 228**](#bookmark45)
2. [**Активность МпО2-СиО/у-Л12Оз катализатора в окислительной де­струкции щавелевой кислоты в водных растворах 229**](#bookmark46)
3. **Активность и стабильность Со/Л12О3 катализаторов в окислитель­ной деструкции органических красителей в водных растворах 237**
4. **Адсорбция красителей материалами, на основе оксида алюминия, ее**

**влияние на процесс окислительной деструкции 254**

1. [**Керамический высокопористый ячеистый материал на основе окси­да алюминия в качестве носителя катализаторов типа Фентона 258**](#bookmark51)
2. [**Заключение к главе 4 261**](#bookmark52)
3. **Технологические решения процессов обезвреживания сточных вод, содержащих органические вещества в присутствии катализаторов на**

**основе оксида алюминия 263**

[**Глава 5. Каталитические и адсорбционные свойства материалов на ос­нове цеолитов 266**](#bookmark53)

1. **Исходные цеолиты, методики модифицирования и исследования.266**
2. [**Катализаторы на основе цеолитов для окисления органических кра­сителей в водной фазе 269**](#bookmark55)
3. [**Адсорбционные свойства цеолитов типа Y относительно органиче­ских красителей из водных растворов 283**](#bookmark59)
4. [**Модифицирование цеолитов для селективной сорбции азота 290**](#bookmark62)
5. [**Модифицирование цеолитов для селективной сорбции аргона 304**](#bookmark64)
6. [**Заключение к главе 5 309**](#bookmark67)
7. **Технологические решения процесса получения чистого кислорода сорбционным методом с использованием модифицированных**

**цеолитов 310**

[**Итоги работы и выводы 312**](#bookmark69)

[**Литература 315**](#bookmark70)

**Приложения 361**

**Введение**

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.**

Во всем мире не прекращаются активные исследования в области направленного синтеза новых высокоэффективных функциональных наноструктурированных материалов различного назначения, например, для использования в качестве катализаторов, сорбентов, носителей лекарственных форм, мембран, наполнителей композитов, керамики и др. Каталитические и адсорбционные процессы практически невозможно осуществить без использования материалов, обладающих развитой нанопористой структурой. Оксидные материалы, содержащие кремний и алюминий, как природные, так и синтетические находят широкое применение и представляют значительный научный интерес, поскольку имеется возможность регулирования их пористой структуры и состава в процессе синтеза и последующего модифицирования c целью придания необходимых функциональных свойств.

Модифицирование алюмосиликатов путем введения металлов переменной валентности позволяет использовать их в окислительно-восстановительном катализе, в том числе для решения экологических задач. Каталитическое окисление органических веществ является эффективным методом обезвреживания газовых выбросов и сточных вод. Среди передовых окислительных процессов Advanced Oxidation Process) гетерогенный процесс типа Фентона является высокоэффективным перспективным методом. Он основан на разложении пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием ОН-радикалов и последующей окислительной деструкцией органических соединений до СО2 и воды, либо до полупродуктов, пригодных к биологической переработке. Использование гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными, позволяет проводить окисление органических веществ в широком диапазоне рН. Недостаток гетерогенных систем, который тормозит развитие подобных технологий это вымывание активных компонентов в раствор в процессе катализа. Несмотря на большое количество публикаций в этой области вопрос стабильности катализаторов остается за рамками большинства работ, кроме того, авторами не затрагивается проблема возможного вторичного загрязнения сточных вод в процессе катализа растворенными ионами переходных металлов, что обуславливает актуальность и необходимость систематических исследований.

Другим направлением применения пористых алюмосиликатных материалов является адсорбционное разделение, очистка и осушка газовых сред. В современных генераторах кислорода, основанных на адсорбционном разделении воздуха с помощью цеолитов получают кислород, в котором присутствует 4,3 об. % аргона. Для получения кислорода повышенной чистоты, необходимого для медицинских и технологических задач, нужно удалить примесь аргона из продукта, таким образом, актуальна разработка адсорбента, обладающего высокой селективностью в отношении аргона. Усовершенствование технологии адсорбционного разделения воздуха и оптимизация режимных параметров привели бы к распространению использования адсорбционных генераторов кислорода.

Получение новых высокоэффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов для очистки газовых и жидких сред на сегодняшний день остается актуальной задачей, при этом, проблема устойчивости их пористой структуры и функциональных свойств в зависимости от условий синтеза, модифицирования и использования, а также условий регенерации недостаточно разработана.

Диссертационная работа соответствует перечню критических технологий Российской Федерации: технология получения и обработки функциональных наноматериалов; технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты RFMEFI58616X0028, RFMEFI58316X0014, задание №10.3814.2017/ПЧ);

Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2016 г. (разделы 2.15.5 Ц, 2.15.4.М).

**Цель работы.** Разработка физико-химических и технологических основ получения, модифицирования и применения наноструктурированных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами катализаторов и адсорбентов для очистки и разделения жидких и газовых сред.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решались следующие **задачи**:

* разработка физико-химических основ направленного модифицирования природного алюмосиликатного сырья, оптимизация технологических параметров;
* развитие научных основ технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния применительно к очистке жидких и газовых сред, в том числе с использованием золь-гель метода;
* установление взаимосвязи между методом синтеза, составом и пористой структурой полученных материалов, их каталитической и адсорбционной активностью и стабильностью в зависимости от условий хранения и эксплуатации;
* разработка и апробация катализаторов для окислительной деструкции органических веществ в водных растворах;
* разработка сорбентов, селективных к аргону;
* разработка и апробация технологий получения и модифицирования катализаторов и сорбентов на основе оксидов алюминия и кремния и технологий очистки и разделения жидких и газовых сред, проводимых с использованием полученных функциональных материалов.

**Научная новизна.**

Развиты научные основы технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения применительно к процессам очистки и разделения жидких и газовых сред. Выявлена и оптимизирована совокупность основных факторов, позволяющих в широких пределах целенаправленно регулировать пористую структуру алюмосиликатных материалов, таковыми являются: состав исходного сырья, строение прекурсоров, тип гидролизующего агента, соотношение OH- Men+, условия сушки и прокаливания. Пилларированный микропористый слоистый алюмосиликат получен впервые.

На основе впервые проведенного систематического исследования катализаторов для гетерогенного процесса типа Фентона установлена взаимосвязь между составом, способом получения, пористой структурой алюмосиликатного носителя, природой активного компонента, активностью и стабильностью полученных материалов в процессе окислительной деструкции органических веществ в водной фазе. Выявлена ключевая роль Al2O3 в составе носителя, которая определяет химическое состояние и дисперсность активного компонента, и, соответственно, активность, устойчивость к вымыванию и чувствительность катализатора к рН реакционной среды.

Установлено, что в результате пилларирования природного алюмосиликата возрастает селективная сорбция аргона по сравнению с кислородом, вследствие уменьшения щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода, температура прокаливания материала в процессе модифицирования основной фактор, определяющий селективность. Повышенная сорбция аргона высококремнистыми цеолитами, модифицированных наночастицами переходных металлов обусловлена экранированием активных центров адсорбции кислорода. Установлено, что модифицирование цеолитов типа X путем термообработки в токе азота, содержащем диоксид углерода, приводит к увеличению селективной сорбции азота. Это обусловлено образованием бикарбонатных структур с внекаркасными ионообменными катионами в больших полостях цеолита, являющимися центрами адсорбции азота и препятствующих их миграции в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

Впервые исследованы гидрофильные свойства и характер изменения параметров пористой структуры пилларированных алюмосиликатных материалов при воздействии сред, содержащих воду. Установлено, что в результате взаимодействия с водой объем микропор пилларированного материала снижается, что обусловлено гидролизом оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве независимо от природы введенного полигидроксокатиона металла и условий термообработки в процессе модифицирования. Устойчивость пористой структуры аморфных

алюмосиликатов к влиянию влажных сред прямо пропорциональна диаметру пор и содержанию алюминия в системе.

**Практическая значимость.**

Разработаны технологии и практические рекомендации получения, модифицирования, и использования пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминии и кремния с функциональными свойствами адсорбентов и катализаторов для очистки жидких и газовых сред.

Разработаны катализаторы на основе природных слоистых

алюмосиликатов и оксида алюминия и технологии обезвреживания сточных вод содержащих примеси органических веществ, предотвращающие вторичное загрязнение раствора ионами переходных металлов.

Разработаны адсорбенты селективные к аргону для получения чистого кислорода: пилларированный монтмориллонит и цеолиты,

модифицированные наночастицами Ag.

Разработана технология модифицирования цеолитов типа X, предназначенных для генераторов кислорода.

**Реализация результатов работы.** Получены положительные результаты апробации катализаторов в процессе обезвреживания водных стоков гальванического производства, содержащих красители (ООО «Водные технологии и Промышленная безопасность»); сточных вод, образуемых после окрашивания оксидированных алюминиевых поверхностей (ЗАО «Спектроскопические системы»). Техническая информация передана для практического использования.

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе для студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева в курсах лекций по дисциплинам «Современные проблемы каталитической очистки сточных вод и газовых выбросов», «Научные основы синтеза катализаторов».

**Объекты исследования**: природные слоистые алюмосиликаты, аморфные SiO2 и Л12Оз и алюмосиликаты, синтезированные золь-гель методом, керамический блочно-ячеистый материал на основе Л12О3, гранулированные SiO2 и Л12О3 и цеолиты промышленного производства; катализаторы типа Фентона для окислительной деструкции органических примесей в сточных водах, адсорбенты для селективного извлечения компонентов воздуха.

**Методы исследования**: низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС),

рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия (СЭМ и ПЭМ), дифференциальный термический анализ (ДТА), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА), электрофорез, пламенная фотометрия, ИК-спектроскопия, УФ и видимая спектрофотометрия и др.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности модифицирования природных алюмосиликатов, факторы, определяющие пористую структуру, оптимизация технологических параметров.
2. Методология направленного получения и модифицирования аморфных оксидов кремния и алюмосиликатов с развитой нанопористой структурой с использованием золь-гель метода применительно к очистке жидких и газовых сред.
3. Взаимосвязь природы алюмосиликатного носителя, его состава и характеристик пористой структуры с активностью и стабильностью полученных катализаторов в реакции окислительной деструкции органических веществ.
4. Результаты модифицирования адсорбционных свойств пористых алюмосиликатных материалов относительно компонентов воздуха.
5. Особенности гидрофильных свойств и стабильности параметров пористой структуры алюмосиликатных материалов во влажных средах.
6. Технологические решения получения и использования адсорбентов и катализаторов на основе пористых материалов, содержащих оксиды алюминия и кремния.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов** подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация

соответствует паспорту специальности 05.17.01 - «Технология

неорганических веществ» в пунктах 1, 2 формулы специальности и пунктах 1, 6 области исследований.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международны.! конференциях: «МКХТ» (Москва, 2003-2017); 5-я Всерос. Научно практич. Конф. «Экологич. проблемы пром. городов» (Саратов, 2011); 6-я Всерос. цеолитная конф. «Цеолиты и ме-зопористые мат-лы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2011); Рос. Конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011, Самара, 2014); XI Межд. конф. «Соврем. проблемы адсорбции» (Клязьма, 2011); XII и

VX междунар. научно-практич. конф. «Фундамент. и прикл. исслед-я. Разработка и применение выс. технологий в пром-ти (Санкт-Петербург, 2011, 2012); III Всерос. молодеж. конф. «Функциональн. наноматериалы и высокочистые вещества (Москва, 2012); IV Всерос. конф. по хим. технологии (Москва, 2012); IV Междунар. науч. конфер. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012); XV, XVI Всеросс. симпозиум «Актуальн. проблемы теории адсорбции, пористости и селект-ти (Москва- Клязьма, 2013-2015); 17th Intern. zeolite conference (Moscow, 2013); Всерос. научн. конф. по фундам. вопросам адсорбции (Тверь, 2013); Межд.научн. практ. конф. «Актуальн. вопросы развития науки» (Уфа, 2014); V. Всерос. науч. практ. конф. «Физ. химия поверхн. явлений и адсорбции» ( Плес Ивановской обл. 2014); 19th International Drying Symposium (Lyon, France, 2014); Всерос. научн. практ. конф. «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекул. химии» Белгород, 2014); 12th International Symposium On Process Systems Engineering (Copengagen, Denmark, 2015), 10th Europeam Congress of Chemical Engineering (Nice, France, 2015), Всерос. молод. конф. с междунар. участ. «Хим. технология функц. наномат-в» (Москва, 2015, 2017); Конфер. «Физико-химия наноструктурир. кат-ров.» (Звенигород, 2016); XXVII симпоз. «Соврем. хим. физика» (Туапсе, 2016), 20th International Drying Symposium (Gifu. Japan, 2016); 16th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference, SGEM (Albena, Bulgaria, 2016, 2017); I, II Всерос. научн. конф. «Актуальн. пробл. адсорбции и катализа» (Плёс, 2016, 2017), 10th World Congress of Chemical Engineering (Barselona, Spain, 2017).

**Личный вклад автора** состоит в обосновании и постановке задач исследования, в анализе и систематизации экспериментальных данных, полученных лично, при его непосредственном участии или руководстве и является результатом обобщения исследований, выполненных в период с 2003 по 2017 гг. на кафедре Технологии неорганических веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

*Особую признательность автор работы выражает доктору химических наук Алехиной Марине Борисовне, оказавшей большое влияние на формирование области исследований, за помощь при обсуждении результатов работы и ценные советы.*

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 102 работы, в том числе, 37 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, 15 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, 62 тезиса докладов на научных конференциях, 3 учебных пособия.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 362 страницы, включая 120 рисунков, 80 таблиц и 433 ссылки на литературные источники.

**ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Развиты научные основы технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с каталитическими и адсорбционными свойствами для очистки жидких и газовых сред.
2. Выявлена взаимосвязь между условиями получения пилларированных

наноструктурированных пористых материалов из природных слоистых алюмосиликатов и их текстурными характеристиками, наиболее значимыми факторами являются: состав исходного сырья, тип гидролизующего агента, температура прокаливания модифицированного материала. Впервые получен пилларированный слоистый алюмосиликат, содержащий

преимущественно микропоры.

1. Природные слоистые алюмосиликаты, содержащие железо,

модифицированные путем термообработки с целью фиксирования активного компонента эффективны и стабильны в кислой среде в качестве катализаторов гетерогенного процесса типа Фентона. Их активность повышается в результате пилларирования за счет улучшения характеристик пористой структуры и доступности активного компонента и не зависит от типа вводимого дополнительно катиона переходного металла. Оксидные нанокластеры переходных металлов слабо фиксируются в межслоевом пространстве алюмосиликатов в процессе пилларирования, что приводит к их вымыванию в раствор во время катализа.

1. Установлено, что наиболее существенное влияние на пористую структуру аморфных алюмосиликатных материалов в процессе золь-гель синтеза оказывают тип и структура прекурсоров и темплатов, соотношение алюминия и кремния и условия сушки ксерогеля.
2. Характеристики микропопористой структуры пилларированных слоистых алюмосиликатов ухудшаются при воздействии паров воды с последующей термообработкой, независимо от температуры прокаливания и типа интеркалированного катиона. С увеличением размера пор аморфных алюмосиликатных наноструктурированных материалов устойчивость их пористой структуры во влажных средах возрастает.
3. В результате систематического исследования установлена взаимосвязь между природой активного компонента, составом, пористой структурой носителя, активностью и стабильностью катализаторов типа Фентона в водных средах в широком диапазоне рН. Независимо от типа носителя железо присутствует в составе катализаторов в виде Fe . Наличие оксида алюминия в носителе приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов за счет образования нанокластеров Fe2O3 на поверхности носителя. Кобальт находится на поверхности алюмосиликатных носителей в электронном состоянии Со2+ в виде оксида, алюмината, силиката и иона. Все фазы каталитически активны, за исключением силиката, кобальт в виде C0AI2O4 наиболее устойчив к вымыванию в раствор во время катализа. С увеличением количества оксида алюминия в составе носителя чувствительность катализаторов к рН среды снижается.
4. При наличии адсорбции органических веществ на поверхности катализатора эффективность их окисления возрастает, при этом, независимо от величины адсорбции и строения адсорбируемого вещества, блокирования активных центров образования ОН-радикалов не происходит.
5. Разработаны Fe- и Co-содержащие катализаторы на основе нанопористых оксидов алюминия и кремния для гетерогенного процесса типа Фентона и технологии обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органические вещества в широком интервале рН.
6. Установлено, что в присутствии 2 об.% диоксида углерода в продувочном газе азоте во время термической активации цеолитов типа X в больших полостях образуются бикарбонатные структуры с внерешеточными катионами, являющимися центрами адсорбции азота, которые препятствуют миграции катионов в недоступные для адсорбции малые полости и призмы, как, следствие, возрастает селективная сорбция азота. Коэффициент разделения азота и кислорода при этом составляет 3,5. На основании оптимизации условий модифицирования разработана технология предварительной термической активации цеолитов типа Х для процесса адсорбционного разделения воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции.

В результате направленного модифицирования сорбционных свойств алюмосиликатных материалов разработаны адсорбенты селективные к аргону. Пилларированный оксидом алюминия микропористый слоистый алюмосиликат обладает повышенной сорбцией к аргону, что обусловлено низким содержанием центров адсорбции кислорода катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Селективность определяется температурой прокаливания алюмосиликата в процессе модифицирования. Введение наночастиц переходных металлов в высококремнистые цеолиты является эффективным методом повышения селективности к аргону, которая связана с экранированием наночастицами центров адсорбции кислорода.