

О.В. Вяткина, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин

ПРИРОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучено влияние кислотности среды, размера частиц и примесных обменных катионов Fe^{3+} монтмориллонита на его кислотно-основные и каталитические свойства в водных растворах. Экспериментально доказано влияние гидролитических процессов на количество гидроксидных групп в составе минерала, усиливающих адсорбционные свойства и создающие возможность окислительно-деструктивного катализа. Обнаружена зависимость ионообменной емкости монтмориллонита от степени его дисперсности. Установлена связь присутствия примесных обменных катионов Fe^{3+} в структуре минерала с его каталитическими свойствами.

При исследовании физико-химических свойств монтмориллонитов достаточно долгое время внимание уделялось, в основном, изучению их ионообменных и адсорбционных свойств. При этом каталитические свойства этих материалов, особенно в окислительно-восстановительных реакциях, как правило, не рассматривались. Особенно химического состава и слоистой структуры монтмориллонита — а именно: наличие в структуре Бренстедовских кислотных центров [1], примесных и обменных катионов металлов переменной валентности, аморфной фазы и ионообменных свойств — должны обуславливать его высокую активность в реакциях кислотного и окислительно-деструктивного катализа, которые лежат в основе естественных механизмов самоочищения природных вод. Их изучение в настоящее время является одним из приоритетных направлений исследований [2], что обуславливает актуальность данной работы.

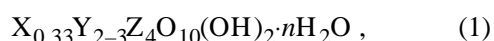
Кроме того, катализ на монтмориллонитах имеет особенности, связанные с влиянием аморфной фазы, формирующейся в виде водных суспензий и участвующей в реакциях ионного обмена. При этом в водных суспензиях для монтмориллонита возможно появление экстра- и (или) интрамицеллярной структуры [3]. Мицеллы монтмориллонита представляют собой частицы коллоидальной величины, имеющие двойной электрический слой Гельмгольца и мозаичную поверхность [4, 5], элементы которой частично отвечают за способность к обмену катионами, а частично — реакционно-способными анионами. Поэтому, как и большинство сорбционных комплексов мицеллярного типа, монтмориллонит является амфотерным адсорбентом. Кроме того, адсорбенты, характеризующиеся интрамицеллярной структурой, кроме описанных свойств, могут иметь гомео- или гетерокапиллярную природу [3, 4, 6], что может резко повышать адсорбцион-

ную емкость. Подобное изменение физико-химических свойств в водной среде, несомненно, должно оказывать влияние на каталитические и солевые эффекты в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в приповерхностных областях монтмориллонита.

Известно, что способность монтмориллонита к катионному обмену составляет обычно 0.8—1.0 мг·экв/г [6—8]. Иногда измеренная емкость катионного обмена превышает ожидаемую величину, рассчитанную по дефициту заряда в пределах монтмориллонитовых слоев. По данным различных авторов, частично это может быть связано с наличием ненасыщенных валентностей на краях чешуек, а также с более сложным механизмом адсорбции по сравнению с ионообменными реакциями [3, 7, 9]. С другой стороны, согласно работам Чухрова, Дерягина и др. [5, 7, 10], значительная часть обменных катионов располагается не в межслоевом пространстве, а на внешней поверхности кристаллитов. Причиной противоречий может служить также некорректное использование аналитических методов при определении емкости катионного обмена, которое приводит к занижению результатов. Подобное занижение может быть связано собственно со структурой монтмориллонита, особенности которой подробно рассмотрены в [3, 11, 12]. Кроме того, катионообменная емкость связана с размерами частиц минерала [7] и с природой обменного катиона [1, 12]. Обменные катионы в составе минерала участвуют в гидролитических процессах, внося свой вклад в общую кислотность монтмориллонита, и могут выступать катализаторами некоторых окислительных процессов, в частности окисления с участием перекиси водорода [1, 3, 5, 10]. Кинетика распада H_2O_2 рН-зависима и существенно ускоряется в щелочной среде. Поэтому наибольший интерес представляло изучение основных свойств минерала.

Целью данной работы было выявление в структуре исследуемого минерала легко обменивающихся в водной среде катионов металлов переменной валентности, катализирующих распад H_2O_2 , а также изучение влияния среды, размера частиц и примесных обменных катионов Fe^{3+} монтмориллонита, как естественного компонента природных водных систем, на его кислотно-основные и каталитические свойства.

Исследован кальциевый бентонит, залегающий в приповерхностной части и на поверхности Кудринского туфогенно-осадочного месторождения (Бахчисарайский район АР Крым), имеющий следующий минеральный состав: монтмориллонит — 80–85 %, каолинит — 10–15 %, примеси (слюды, кварц) — 5–10 % (наличие примесей подтверждено данными рентгенофазового анализа). Данный бентонит входит в группу монтмориллонита, состав которого приближенно отвечает формуле:



где X — взаимозамещаемые ионы, которыми могут быть $Ca/2$, Li , Na ; $Y = Al, Cr, Mg, Ni, Zn, Fe$; $Z = Al, Si$ [7, 8, 9, 11].

В табл. 1 представлены экспериментальные данные о химическом составе минерала; они хорошо согласуются с данными анализа крымского бентонита, проведенного различными авторами [7, 11]. Кроме того, результаты ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа находятся в соответствии с литературными данными, приведенными для кальциевых монтмориллонитовых глин [4, 7—13].

Спектрофотометрический анализ водной суспензии монтмориллонита, проведенный нами по методике [14], обнаружил присутствие в значительном количестве ионов Fe^{3+} ($C_{ион} > 10^{-6}$ моль/л)

Т а б л и ц а 1

Состав исследуемой бентонитовой глины

Компонент	Содержание, %
SiO_2	49.5—51.0
Al_2O_3	15.2—16.3
MgO	3.8—4.0
Fe_2O_3	2.4—2.8
CaO	2.0—3.2
$Na_2O + K_2O$	0.3—0.5
H_2O	21.3—24.0
CO_2	0.3—0.6

в дисперсионной среде.

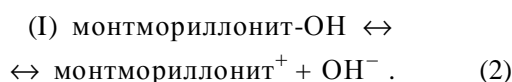
Фракционный состав монтмориллонита определяли методом просеивания. В результате были выделены две фракции: первая — с размерами частиц 1–3 мм, вторая — 3–5 мм.

Потенциометрическое титрование 5 %-й водной суспензии монтмориллонита проводили в объеме 50 мл со стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-76. В качестве титрантов использовали водные растворы: 0.4, 0.05, 0.01 N HCl, а также 0.005 N NaOH. 1 N водный раствор NaCl применяли как индифферентный электролит, что обеспечивало равную ионную силу среды титруемых суспензий. В процессе потенциометрического титрования pH измеряли через 3–4 мин после добавления порции титранта. Значение pH и количество поглощенных кислот и оснований в точках эквивалентности определяли построением дифференциальных кривых титрования по методу Грана [14].

При определении основных свойств монтмориллонита титрование 5 %-х суспензий, полученных из различных фракций Fe^{3+} -содержащего минерала, изначально проводили 0.05 N HCl. На полученных кривых обнаруживались нечеткие скачки при V_{HCl} 0.5—2 мл и $V_{HCl} > 10$ мл, разделенных буферной областью. Это позволило предположить нейтрализацию свободных поверхностных OH-групп в области первого перегиба и то, что дальнейшее расходование титранта связано с протеканием гидролитических процессов в структуре минерала наряду с реакцией нейтрализации.

Увеличение концентрации кислоты позволило получить более четкие точки перегиба. Титрования проводили с 0.01 N HCl — первая точка, 0.4 N HCl — вторая точка. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, форма всех кривых сходна с кривыми титрования слабых одноосновных оснований. Практически на всех кривых имеется резкое начальное падение, которое может быть связано с уменьшением степени диссоциации основных центров слабого основания на начальном этапе титрования. Это происходит в результате смещения равновесия (2) из-за резкого увеличения концентрации катионов основания (С1-монтмориллонит):



Следует отметить, что значения pH точек эквивалентности на рис. 1, а у кривых 1 и 2 лежат

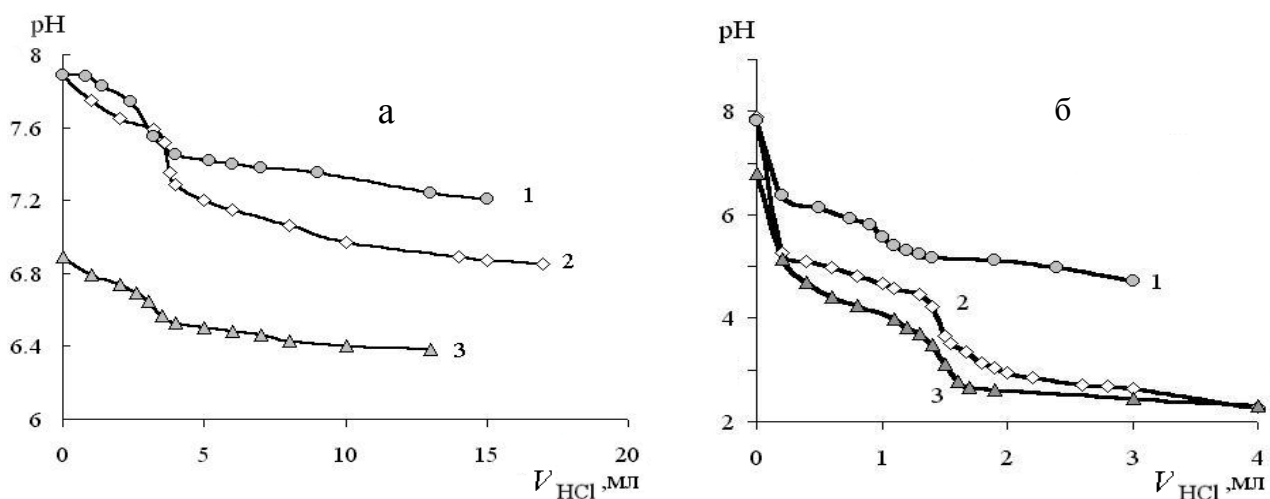
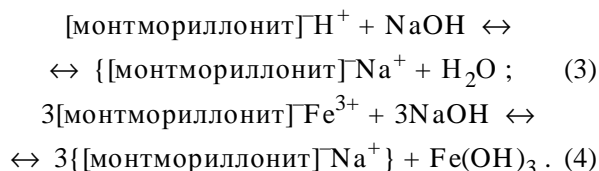


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования 5 %-й водной суспензии $Fe_nO_m(OH)_p$ -монтмориллонита 0.01 N HCl (а) и 0.04 N HCl (б). Фракции, мм: 1 — 1÷3; 2 — 3÷5; 3 — 3÷5 в присутствии 1 N NaCl.

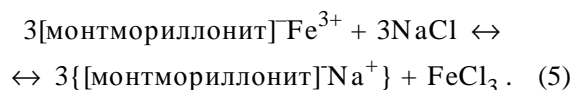
в слабощелочной области, подтверждая предположение о том, что в данной области нейтрализуются только открытые (поверхностные) основные центры. При этом повышение ионной силы в титруемой суспензии, создаваемой индифферентным электролитом, приводит к снижению pH системы (рис. 1, а, кривая 3).

Нахождение точек эквивалентности в кислой области указывает на протекание в структуре монтмориллонита не только нейтрализационных, но и гидролитических процессов (рис. 1, б). Поэтому определение кислотности глины являлось необходимым этапом исследований. Кислотность монтмориллонита определяли при титровании суспензий 0.005 N NaOH. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Кривые на рис. 2 имеют резкий начальный подъем и форму, характерную для кривых титрования слабой кислоты сильным основанием [15], pH точек эквивалентности у обеих кривых лежат в щелочной области. Это, во-первых, свидетельствует о том, что кислотные свойства монтмориллонита гораздо слабее основных. Во-вторых, в системах протекает гидролиз с участием сильного основания, что не противоречит работам Дерягина и др. [7, 10]. На основании полученных результатов предложены следующие схемы возможных реакций нейтрализации:



Существенно, что кривая титрования суспензии, содержащей NaCl, раствором щелочи, отличается от кривой, соответствующей водной суспензии аналогичной фракции монтмориллонита, но весьма сходна с кривой титрования $2 \cdot 10^{-4}$ M раствора хлорида железа (III) 0.005 N NaOH (рис. 2, 3). Очевидно, в этом случае основание взаимодействует уже не с поверхностью дисперсной фазы, а с ионами Fe^{3+} , находящимися в растворе, в результате обмена с ионами Na^+ :



Изучение влияния фракционного состава минерала на его кислотность легло в основу оценки

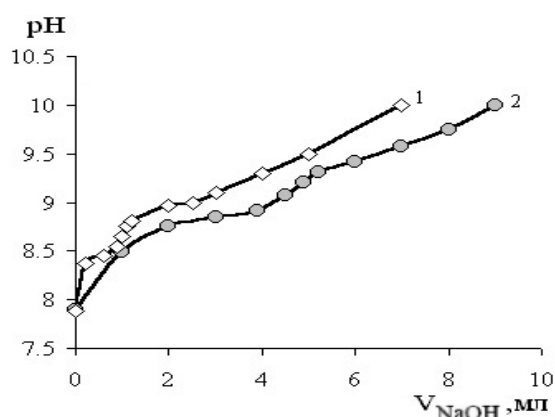


Рис. 2. Кривая титрования 5 %-й водной суспензии $Fe_nO_m(OH)_p$ -монтмориллонита 0.005 N NaOH. Фракции, мм: 1 — 1÷3; 2 — 3÷5.

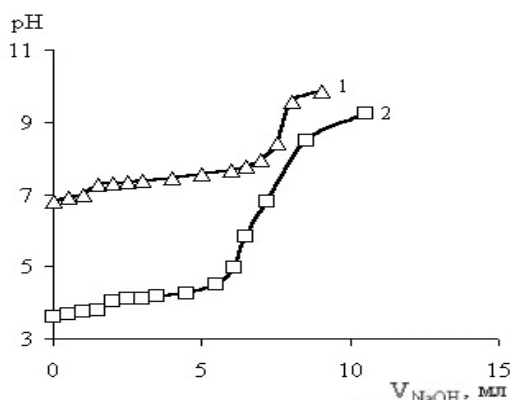


Рис. 3. Кривые титрования 5 %-й суспензии $Fe_nO_m(OH)_p$ -монтмориллонита раствором 0.005 N NaOH в 1 N NaCl: 1 — монтмориллонит фракции 3+5 мм; 2 — раствор $FeCl_3$, $[Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-4}$ М.

обменной емкости исследуемого минерала. При титровании водных суспензий, приготовленных из разных фракций монтмориллонита, получены различные значения обменной емкости как в случае HCl, так и NaOH (табл. 2). Различие может быть связано с тем, что реакция нейтрализации протекает на поверхности частиц дисперсной фазы и определяется количеством элементарных структурных пакетов монтмориллонита [3, 5, 7]. Таким образом, можно ожидать снижения емкости обмена, особенно в щелочном диапазоне, с уменьшением диаметра частиц дисперсной фазы, что и подтверждается экспериментальными данными.

Однако при этом для фракции монтмориллонита с диаметром частиц 1—3 мм, обладающей более развитой поверхностью, характерна большая обменная емкость в присутствии 0.01 N HCl, что может быть обусловлено большим количеством свободных поверхностных OH-групп и находится в соответствии с результатами титрований. В то же время объем, затраченный на титрование суспензий 0.4 N HCl, для фракции 3—5

мм в 2.5 раза больше, чем для более мелкой фракции, что подтверждает предположение о росте вклада гидролитических процессов, ведущих к структурным изменениям, с увеличением размеров частиц дисперсной фазы в исследованных системах. Аналогичная картина наблюдается и в случае титрования систем щелочью (рис. 2).

Присутствие индифферентного электролита в среде суспензий практически не влияет на емкость обмена, обусловленную основностью монтмориллонита. Однако анализ кривых на рис. 3 показывает незначительное повышение кислотной обменной емкости в присутствии NaCl по сравнению с водными суспензиями минерала. Это, возможно, связано с тем, что в данной системе происходит более полный выход слабосвязанных катионов Fe^{3+} в раствор в результате обменной реакции (5), тем более что избыток ионов Na^+ создается в системе еще до начала титрования.

Таким образом, изменение кислотно-основных свойств монтмориллонита в водных растворах электролитов влияет на гидролитические процессы, которые повышают концентрацию гидроксидных групп на поверхности минерала. Это, в свою очередь, должно способствовать усилению адсорбционных свойств по отношению к веществам различной природы. Кроме того, обнаруженное влияние степени дисперсности монтмориллонита на количество поверхностных OH-групп в свою очередь сказывается на обменной емкости минерала. Наличие слабосвязанных примесных катионов Fe^{3+} в составе глины, которые могут проявлять обменную активность, также повышает кислотную ионообменную емкость вследствие выхода этих катионов с поверхности. Обнаруженное снижение кислотности среды и усиление гидролитических процессов с увеличением дисперсности монтмориллонита позволяют сделать вывод о постепенном изменении физико-химических свойств минерала. Подкисление приводит к появлению интермицеллярной среды, которая может влиять на скорость окислительно-восстановительных реакций за счет изменения состава бинарного электролита и "клеточного эффекта" [16] в реакциях распада H_2O_2 , лежащего в основе окислительно-деструктивных превращений [2].

Для подтверждения этого проведен эксперимент по сравнению скорости распада H_2O_2 на чистом и железосодержащем бентоните

Для подтверждения этого проведен эксперимент по сравнению скорости распада H_2O_2 на чистом и железосодержащем бентоните

Т а б л и ц а 2

Влияние размера частиц, природы обменного катиона и индифферентного электролита на обменную емкость $Fe_nO_m(OH)_p$ -монтмориллонита

Fe-монтмориллонит, фракция, мм	Емкость обмена, моль/г		
	0.4 N HCl	0.01 N HCl	0.005 N NaOH
3—5	0.278 ± 0.0031	0.0136 ± 0.0002	0.0098 ± 0.0002
3—5 в 1 N NaCl	0.263 ± 0.0033	0.0130 ± 0.0022	0.0150 ± 0.0024
1—3	0.182 ± 0.0023	0.0155 ± 0.0018	0.0032 ± 0.0001

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процессов разложения H_2O_2 в водных растворах в присутствии очищенного от обменных катионов и природного монтмориллонита

Монтмориллонит	$C(H_2O_2)$, моль/л	Масса бентонита, г	Константа скорости K , мин ⁻¹	Средняя скорость V , мл/мин	$pH_{нач}$	$pH_{кон}$
Содержащий Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{-2}$	2	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	4.8	9.3
Очищенный	$1 \cdot 10^{-2}$	2	$7.05 \cdot 10^{-4}$	$7.27 \cdot 10^{-4}$	5.0	3.1

(табл. 3). Анализ кинетических данных показал, что скорость распада H_2O_2 в системе с бентонитом, содержащим слабосвязанные обменные катионы Fe^{3+} , существенно выше, чем в системе, не содержащей ионов железа. Экспериментально установлено, что скорость распада H_2O_2 в присутствии исследуемого бентонита намного выше (более 2 порядков) скорости разложения в системе, содержащей прочносвязанные ионы железа в каркасе и носит каталитический характер (табл. 3). Таким образом, присутствие ионов Fe^{3+} ускоряет реакцию, однако при этом наличие катионов Fe^{3+} в суспензии инициирует сопряженный процесс выхода OH^- -ионов, что приводит к смене состава электролита.

Для подтверждения данного факта проведен эксперимент по разложению H_2O_2 на бентоните различного фракционного состава, который подтвердил влияние примесных обменных ионов железа на выход OH^- -ионов с поверхности монтмо-

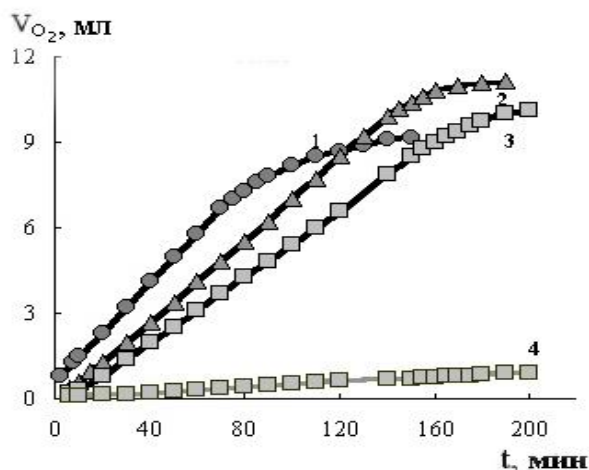


Рис. 5. Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии различных фракций бентонита: 1 — $d(1-5)$ мм, $pH_{нач}$ 3.95, $pH_{кон}$ 9.35; 2 — $d < 0.5$ мм, $pH_{нач}$ 3.95, $pH_{кон}$ 8.3; 3 — $d(0.5-1)$ мм, $pH_{нач}$ 4.0, $pH_{кон}$ 8.8; 4 — без бентонита. ($[H_2O_2] = 0.03$ М; $V = 0.05$ л; $M_{БЕНТ} = 5$ г).

риллонита. С уменьшением размера фракции гидролиз ускоряется, что приводит к значительному снижению pH , а следовательно, количества ионов гидроксила (рис. 5).

При этом важно, что отсутствие ионов железа в составе бентонита приводит к большему подкислению среды в реакциях распада перекиси водорода.

Если учесть, что молекула H_2O_2 стабильна в кислотах, подкисление должно приводить к снижению скорости распада H_2O_2 , что подтверждено экспериментальными данными.

Таким образом, на кислотно-основные и каталитические свойства монтмориллонита в реакциях с участием H_2O_2 в водных средах оказывают влияние не только структура и обменная емкость минерала, но и природа примесного обменного катиона, формирующего состав и свойства его поверхностной и приповерхностной областей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив кислотності середовища, розміру часток і примісних обмінних катіонів Fe^{3+} монтмориллоніту на його кислотно-основні і каталітичні властивості у водних розчинах. Експериментально доведено вплив гідролітичних процесів на кількість гідроксидних груп у складі мінералу, що підсилюють адсорбційні властивості та створюють можливість окисно-деструктивного каталізу. Виявлено залежність йонообмінної ємності монтмориллоніту від ступеня його дисперсності. Встановлено зв'язок присутності примісних обмінних катіонів Fe^{3+} у структурі мінералу з його каталітичними властивостями.

SUMMARY. The effect of solution acidity, particle size and impurity exchange Fe^{3+} cations of montmorillonite on its acid-base and catalytic properties in water solutions is investigated. The effect of hydrolytic processes on the amount of hydroxide groups in the composition of the mineral, reinforcing the adsorption properties and creating an opportunity of the oxidative-destructive catalysis is experimentally proved. Dependence of ion-exchange capacity of the montmorillonite on extent of its dispersity is found. The connection of presence of impurity exchange Fe^{3+} cations in the structure of the mineral with its catalytic properties are established.

1. Ускова Е.Т., Васильев Н.Г., Усков И.А. // Коллоидн. журн. -1968. -30, № 1. -С. 159—164.
2. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 3. -С. 219—246.

3. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 46—308.
4. Бехтин А.Г. Минералогия. -М.: Гос. изд-во геологич. литературы. -1950. -С. 865—871.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1987.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -К.: Наука, 1981.
7. Минералы: справочник. -М.: Наука, 1981. -Т. IV. -вып. 2. -С. 7—38.
8. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. -М.: Мир, 1987.
9. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. -М.: Недра, 1989. -С. 239—252.
10. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микро-структура глинистых пород. -М.: Недра, 1989.
11. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. -М.: Наука, 1977.
12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -К.: Наук. думка, 1975.
13. Тарасевич Ю.И., Радул Н.М., Овчаренко Ф.Д. // Коллоидн. журн. -1968. -30, № 1. -С. 137—143.
14. Апов Н.В., Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. -Кн. 2: Методы химического анализа. -М.: Высш. шк., 2002.
15. Васильев Н.Г., Ускова Е.Т. // Коллоидн. журн. -1972. -34, № 2. -С. 176—179.
16. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. -С.-Пб.: Академия, 2005.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь

Поступила 24.01.2005

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів

ОКИСНЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ ПРОПІЛЕНУ НА ОКСИДНОМУ Fe–Te–Mo КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ ОКСИДАМИ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ

Досліджено реакцію окиснювального амонілізу пропілену на Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидному каталізаторі, промотованому оксидами Na та K, та її кінетичні закономірності на натрійвмісному контакті (Na:Mo=0.1). Встановлено вплив температури і часу контакту на конверсію олефіну та селективність за акролеїном і акрилонітрилом, а також вплив концентрації вихідних речовин на швидкість утворення продуктів. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують залежність швидкості реакції від концентрації, розраховано константи рівнянь та визначено енергію активації реакцій утворення продуктів.

Відомо [1], що перспективним методом одержання ненасичених нітрилів — акрилонітрилу (АН) та метакрилонітрилу (МАН) — є окиснювальний амоніліз (ОАМ), відповідно, пропілену або ізобутилену. Багато робіт присвячено вибору каталізаторів та теоретичним дослідженням цих процесів. Першим промисловим каталізатором, запропонованим для ОАМ пропілену, був оксидний Ві–Мо–О_x контакт з добавкою Р₂О₅ [1], який використовується в промисловості в процесах парціального окиснення олефінів до ненасичених альдегідів, зокрема пропілену до акролеїну. Його каталітичні властивості в названих процесах були значно покращені добавкою інших оксидів, наприклад заліза або телуру. Ефективними каталізаторами реакції ОАМ наведених вище олефінів є також складні Мо- або Sb-вмісні каталітичні системи з домішками різних промоторів та мо-

дифікаторів [2, 3]. Ці каталітичні системи ефективні як в процесах ОАМ, так і парціального окиснення пропілену або ізобутилену. Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидний каталізатор також є ефективним в реакціях парціального окиснення олефінів [4], а також в реакції ОАМ ізобутилену [5]. Промотування цього каталізатора невеликими домішками лужних елементів, особливо Na або K, значно покращують його каталітичні властивості в цих процесах. На нашу думку, доцільно вивчити каталітичні властивості промотованих Na та K каталізаторів в реакції ОАМ пропілену та кінетичні закономірності цього процесу на кращому каталізаторі, що і є метою нашої роботи.

У роботі використовували проточний диференціальний реактор повного змішування [6] з імпульсною подачею реакційної суміші. Методика приготування Fe–Te–Mo–O каталізатора і хрома-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006