

7. Миркин М. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.—863 с.
8. Зеленина А. И., Тменов Д. Н., Табаков А. В. Изучение кинетики топохимической реакции хлористого водорода с твердыми акцептирующими контактами на основе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.— В кн.: Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по физ. химии. Одесса, 1980, с. 116.
9. Воронцов Е. С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз.— Успехи химии, 1965, 34, № 11, с. 2020—2038.
10. О реакциях взаимодействия галоидводородов с окислами и карбонатами металлов и галогенидов металлов с кислородом / Д. Н. Тменов, Л. П. Сагайко, Л. П. Шаповалова и др.— Журн. прикл. химии, 1977, 50, вып. 7, с. 1452—1457.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии и углехимии
АН УССР, Киев

Поступила 12.01.83

УДК 553.611:547.461.4+543.257.5+543.422

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА АЛКЕНИЛСУКЦИНИМИДОМ

В. А. Цебенко, Н. В. Вдовенко, Р. Г. Примак, А. Е. Мысак, В. И. Шаблий

Контроль процессов модифицирования при получении органомонтмориллонитов (ОМ) обычно осуществляют с помощью определения степени модифицирования и количества вытесненных неорганических катионов. Для установления истинной степени модифицирования ОМ необходимо применять комплекс методов определения этого показателя, поскольку традиционно используемые прокаливание [1] и кондуктометрическое титрование [2] не всегда дают хорошо согласующиеся результаты.

В данной работе рассмотрены особенности модифицирования монтмориллонита алкенилсукцинимидом путем контроля степени модифицирования методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА), атомно-абсорбционной спектроскопии и кондуктометрического титрования.

Объектами исследования служили образцы саригюхского монтмориллонита с обменной емкостью 0,75 мг-экв/г, в различной степени модифицированные солянокислым алкенилсукцинимидом (САС) с длиной углеводородного радикала C_{18} [3]. Модифицирование проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием, прикапывая различные количества раствора САС в изопропиловом спирте (4,0 мас. %) к суспензии монтмориллонита в дистиллированной воде (1,5 мас. %) при температуре 50° и одинаковом для всех случаев конечном соотношении фаз.

С помощью ТГА по значению потери массы при 1000° определяли общее количество модификатора, связанное с поверхностью минерала (как вступившего в реакцию ионного обмена, так и физически сорбированного поверхностью). Для оценки количества модификатора, вступившего в реакцию ионного обмена, использовали ДТА. Термографические исследования осуществляли на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдеи» (ВНР) при нагреве до 1000° со скоростью 10°/мин и массе образца 100 мг в токе воздуха. С помощью кондуктометрического титрования бариевой формы минерала 0,1 н. раствором сернокислого магния определяли остаточную обменную емкость образцов по методике [2]. Концентрацию ионов натрия в растворе после отделения ОМ устанавливали эмиссионным методом [4] на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1 (Карл-Цейс, Йена) при длине волны 289,2 нм.

Мы предполагали, что в случае модифицирования поверхности монтмориллонита солянокислым алкенилсукцинимидом имели место как ионообменное замещение катионов натрия на органические катионы, так и молекулярная сорбция. Однако, как будет показано ниже, вклад

этих составляющих в суммарный процесс модифицирования различен.

Термограммы образцов исходного монтмориллонита и ОМ, полученных при различном количестве добавленного модификатора, приведены на рис. 1. При добавлении САС на термограмме появляется отчетливый пик экзотермического эффекта (365°), который по мере увеличения количества модификатора возрастает. Наблюдаемый эффект обусловлен термоокислительной деструкцией модификатора, химически связанного с поверхностью монтмориллонита, поскольку при малых ко-

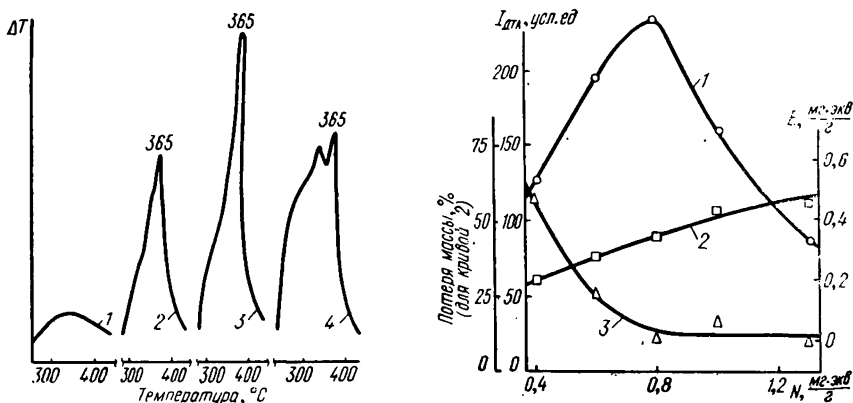


Рис. 1. Термограммы органомонтмориллонита, синтезированного с различным количеством модификатора, мг-экв/г: 1 — 0; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 1,0.

Рис. 2. Зависимость свойств органомонтмориллонита от количества модификатора при синтезе: 1 — интенсивность пика ДТА; 2 — потеря массы; 3 — остаточная обменная емкость.

личествах САС взаимодействие происходит по ионообменному механизму. Однако начиная с образца, у которого количество добавленного САС больше стехиометрического соотношения, интенсивность наблюдаемого пика уменьшается. При этом в области более низких температур появляется еще один экзотермический эффект, обусловленный термоокислительной деструкцией физически сорбированного САС. Аналогичное термическое поведение отмечено и в случае цетилпиридиниймонтмориллонита [5].

Исходя из сказанного, в дальнейшем для контроля степени модифицирования образцов ОМ использовали величину интенсивности пика экзотермического эффекта (365°), соответствующего только модификатору, вступившему в реакцию ионного обмена. На рис. 2 сопоставлены данные по изменению характеристики образцов ОМ в зависимости от количества добавленного САС при их получении. Приведенные результаты кажутся противоречивыми, поскольку по данным ДТА зависимость количества модификатора в образцах носит экстремальный характер (кривая 1), в то время как по данным ТГА наблюдается монотонное накопление модификатора в образцах (кривая 2), а остаточная обменная емкость тех же образцов, после некоторого спада, остается постоянной (кривая 3). Это кажущееся противоречие объясняется тем, что данные ДТА характеризуют здесь только количество модификатора, вступившего в реакцию ионного обмена, тогда как ТГА дает общее количество органического вещества в образцах ОМ без какой-либо дифференциации. Следовательно, по мере модифицирования в области сверхэквивалентного обмена количество физически сорбированного модификатора в образцах ОМ превышает количество химически связанного с поверхностью модификатора в тех же образцах.

Обнаруженное с помощью ДТА уменьшение степени модифицирования ОМ при их получении с избытком модификатора можно объяснить тем, что к ионообменным реакциям модифицирования монтмориллонита применим закон действующих масс, то есть их можно рассмат-

ривать как обратимые [6]. Кроме того, поскольку реакции ионного обмена протекают довольно быстро [7], в начале синтеза концентрация САС в водной фазе всегда ниже ККМ. По мере приближения степени модифицирования монтмориллонита к максимально возможной (при данных условиях реакции) происходит накопление модификатора в воде и его концентрация становится выше ККМ, что приводит к сдвигу ионообменного равновесия влево, в то время как по принципу ле Шателье следовало ожидать смещения равновесия вправо. Это объясняется сравнительно низкой ККМ рассматриваемого САС в воде [8], поскольку при достижении ККМ резко уменьшается концентрация истинного раствора САС в воде и соблюдается, таким образом, принцип ле Шателье.

Образцы ОМ, полученные при сверхэквивалентной сорбции, обладают близкими по значению величинами остаточной обменной емкости. Это объясняется тем, что в процессе перевода образцов в бариевую форму для смачивания раствором хлорида бария они подвергались кипячению, в результате чего часть физически сорбированного модификатора опять переходила в воду и, не достигая ККМ, вступала в реакцию ионного обмена, доводя степень модифицирования образцов до одинакового, максимально возможного в данных условиях значения.

Значения степени модифицирования органо-монтмориллонитов, полученные различными методами

Количество добавленного модификатора, мг-экв/г	Степень модифицирования, мг-экв/г	
	Кондуктометрическое титрование	Атомно-абсорбционная спектроскопия
0,4	0,23	0,35
0,6	0,55	0,45
0,8	0,70	0,80
1,0	0,65	0,77
1,3	0,71	0,61

Подтверждением приведенных выше рассуждений являются данные по содержанию ионов натрия в растворе после реакции. Рассчитанные по концентрации ионов натрия значения степени модифицирования образцов сравнивали со значениями, полученными по остаточной обменной емкости (таблица). До достижения стехиометрического соотношения рассматриваемые значения достаточно хорошо согласуются. Расхождение наблюдается при сверхэквивалентной

сорбции. Определенная по концентрации ионов натрия в растворе степень модифицирования образцов уменьшается, а определенная по остаточной обменной емкости остается на том же уровне. Зависимость степени модифицирования ОМ от количества САС при синтезе по данным ДТА и по концентрации ионов натрия, как мы и ожидали, носит одинаково выраженный экстремальный характер.

Таким образом, наиболее объективным методом определения степени модифицирования ОМ при синтезе с избытком рассматриваемого модификатора является ДТА в сочетании с атомно-абсорбционной спектроскопией.

Анализ приведенных результатов позволил выяснить особенности взаимодействия монтмориллонита с солянокислым алкенилсукцинимидом, состоящие в том, что при сверхэквивалентной сорбции происходит сдвиг ионообменного равновесия влево и, следовательно, уменьшение степени модифицирования поверхности. Физическая сорбция начинает заметно ощущаться лишь при количестве модификатора выше стехиометрического соотношения. Максимальная степень модифицирования монтмориллонита солянокислым алкенилсукцинимидом с длиной углеводородного радикала C_{18} может быть получена в одну стадию (без отмывки) при условии выбора компонентов реакции ионного обмена в строго стехиометрическом соотношении.

1. Mc Atee J. L. Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, N 11/12, p. 1230—1236.
2. Исследование катионообменной способности каолинита различной степени кристал-

- личности / Н. Г. Васильев, Л. В. Головкин, Ф. Д. Овчаренко, А. Г. Савкин.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 4, с. 847—851.
3. А. с. 757497 (СССР). Модификатор глины / О. Л. Главати, К. Н. Лукашевич, А. Е. Мысак и др.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 31.
 4. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия.— Л.: Химия, 1971.—296 с.
 5. Примак Р. Г., Цебенко В. А., Мысак А. Е. Термическая стабильность глины, модифицированных цетилпиридинийбромидом.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1981, вып. 21, с. 34—35.
 6. Slabaugh W. H. Cation exchange properties of bentonite.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 2, p. 162—165.
 7. Походня Г. А., Вдовенко Н. В., Овчаренко Ф. Д. Влияние стресса солей аминов на кинетику сорбции их глинистыми минералами.— Докл. АН УССР, 1965, № 8, с. 1060—1062.
 8. Синтез солянокислых алкилсульфонимидов и изучение ККМ их водных растворов / В. А. Цебенко, К. Н. Лукашевич, Р. Г. Примак, А. Е. Мысак.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1982, вып. 22, с. 39—41.

ВНИИПК нефтеперерабатывающей
и нефтехимической промышленности, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 20.01.83

УДК 541.128.13

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ Ni—Co—Me—O

Э. Л. Маркина, М. Р. Тарасевич, Л. Д. Скрылев, Ф. В. Макордей

Оксиды переходных металлов являются каталитически активными для многих химических процессов [1]. Среди сложных оксидных систем весьма перспективны в катализе [2] и в электрокатализе [3] оксиды шпинельного типа. Эти материалы пригодны для замены дорогостоящих катализаторов, поэтому получение и исследование таких систем становится важной задачей. Цель данной работы — получить сложные оксидные системы, изучить их каталитическую активность и выявить корреляцию между активностью и другими характеристиками катализатора (кристаллической структурой, электропроводностью, фазовым составом, удельной поверхностью).

Нами исследованы системы $NiCo_{2-x}M_xO_n$ (где М — Ti, V, Cr, Fe, Mn), состав которых изменяли варьированием соотношения кобальта и соответствующего металла (при Ni=1):

Co	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0
M	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

Образцы (за исключением системы Ni—Co—V—O) получали методом совместного соосаждения гидроксидов из растворов смеси азотно-кислых солей соответствующих элементов 10 %-ным раствором гидроксида аммония при pH 8 и температуре 70°. Для приготовления образцов, представляющих трехкомпонентную оксидную систему Ni—Co—V—O, был избран метод термического разложения смеси азотно-кислых солей никеля и кобальта с ванадатом аммония. Все образцы прогревали при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000° в течение 6 ч. Каталитическую активность изучали на модельной реакции разложения перекиси водорода газометрическим методом. Электролитом служил 30 %-ный раствор KOH.

Исследуемые сложные оксидные катализаторы являются высокодисперсными порошками ($S_{БЭТ} = 15 \div 30 \text{ м}^2/\text{г}$). Необходимо было выяснить роль макрокинетических факторов [4] в процессе разложения H_2O_2 . Исследования показали, что при увеличении среднего размера зерна оксида от 40 до 150 мкм при постоянной удельной поверхности скорость реакции сохраняется неизменной в расчете на грамм катализатора. Следовательно, внутренняя поверхность частицы является равнодоступной по отношению к реакции разложения H_2O_2 . Поэтому по-