

УДК 541.128.35:666.322.4
DOI: 10.17223/24135542/16/2

Т.В. Карпова, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренков

*Лаборатория каталитических превращений углеводородов
Центра новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия)*

Композитные мезопористые материалы на основе кисотно-активированных монтмориллонитов

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов. Благодаря специфическому строению каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхности, монтмориллонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами. Области применения бентонитовых глин расширяются за счет придания им новых свойств в результате различных видов активации. Одним из наиболее эффективных видов воздействия является обработка кислотами. Кисотно-активированные монтмориллониты используются в качестве кислотных катализаторов различных реакций. Кроме того, в последнее время во всем мире усилился интерес к использованию в качестве носителей для катализаторов и осушителей природных минералов и композитов на их основе. В связи с этим разработка композиционных материалов на основе кисотно-активированных монтмориллонитов с улучшенными текстурными и прочностными характеристиками является весьма актуальной задачей. Проведена кислотная активация раствором HCl кальциевого и натриевого монтмориллонитов Таганского месторождения. Показано, что в результате кислотной обработки происходит развитие пористой структуры за счет удаления как межслоевых катионов (Na^+ , Ca^{2+}), так и катионов октаэдрического слоя (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}). Исследованы текстурные характеристики и прочностные свойства формованных композитов на основе кисотно-активированных монтмориллонитов. Проанализирован характер изменения удельной поверхности, объема пор, распределения объема пор по размерам и прочности образцов при варьировании содержания монтмориллонита в композиции. Установлено, что композитные материалы, содержащие 80 мас. % бентонитов, обладают высокоразвитой монодисперсной пористой структурой в области размеров пор 1,8 нм и удельной поверхностью 290–330 м²/г. При этом прочность композитов достигает 100–115 кг/см², что является достаточным для промышленных носителей.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, композитные материалы, мезопоры, прочность.

Введение

Основным компонентом бентонитовых глин является монтмориллонит. Алюмосиликатный каркас этого слоистого минерала состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных кремнекислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами и расположенными в

межслоевом пространстве катионами щелочных металлов. Расположение этих слоев, степень и природа изоморфных замещений внутри них в значительной степени определяют химические и физические свойства соответствующих минералов [1–4].

Благодаря специфическому строению каркаса кристаллической решетки и развитой межфазной поверхности, монтмориллонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами (80–160 мэкв/100 г) [5, 6]. Основными факторами, определяющими перспективность использования природных сорбентов, являются их широкая распространенность, доступность, дешевизна и экологическая чистота.

Области применения бентонитовых глин расширятся за счет придания им новых свойств в результате различных видов активации [7–11]. Одним из наиболее эффективных видов воздействия является обработка кислотами [5, 10–12].

По характеру и силе воздействия на кристаллическую структуру монтмориллонитов кислоты можно разделить на три группы [13]. Первую группу составляют органические и разбавленные минеральные кислоты, которые извлекают из решетки монтмориллонита в раствор только обменные катионы и не затрагивают алюмосиликатные слои и порядок их упаковки. Пористая структура при этом практически остается неизменной: удельная поверхность составляет 60–70 м²/г, предельный удельный объем сорбционного пространства – около 0,1 см³/г.

Вторая группа – растворы минеральных кислот средних концентраций (2–4 н.). Под воздействием данных кислот в раствор извлекаются обменные (Na⁺, Ca²⁺) и октаэдрические катионы (Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺), разупорядочиваются алюмокремниевые пакеты в базальном направлении, но структура алюмосиликатных слоев не нарушается. В результате значительно развивается поровое пространство монтмориллонитов, S_{уд} увеличивается до 330 м²/г, V_{пор} до 0,5 см³/г.

Концентрированные минеральные кислоты (более 4 н.) относят к третьей группе, которые разрушают кристаллическую структуру монтмориллонита, вымывают все катионы, кроме кремния, в результате чего образуется высокопористый оксид кремния [14].

Кислотно-активированные монтмориллониты нашли широкое применение в качестве кислотных катализаторов таких реакций, как крекинг, изомеризация, алкилирование, ацетилирование, димеризация и полимеризация ненасыщенных углеводородов, гидрирование и дегидрирование углеводородов, дегидратация спиртов, гидратация олефинов, гидроочистка, образование эфиров и т.д. [7, 15–19]. Кроме того, в последнее время во всем мире усилился интерес к использованию в качестве носителей для катализаторов и осушителей природных минералов и композитов на их основе, способных конкурировать с традиционными SiO₂, Al₂O₃, цеолитами как за счет меньшей цены, так и за счет более высоких эксплуатационных характеристик материала.

Целью данной работы являлась разработка композиционных материалов на основе кислотно-активированных монтмориллонитов Таганского месторождения с улучшенными текстурными и прочностными характеристиками. В качестве исходного материала в работе использовали бентонитовую глину крупного Таганского месторождения (Казахстан), отличительной особенностью которой является высокая степень фазовой чистоты, что редко встречается в природных материалах. Природный бентонит содержал преимущественно фазу монтмориллонита и 5% кварца.

Кислотная обработка бентонитовых глин приводит к формированию образцов в виде высокодисперсного порошка, не поддающегося формованию и разрушающегося при малейшем механическом воздействии. Для придания необходимой механической прочности и снижения гидродинамического сопротивления слоя при дальнейшем использовании данного материала возникает необходимость формовки кислотно-активированных монтмориллонитов со связующим.

В качестве связующих для приготовления катализаторов широкое распространение получили неорганические соединения, такие как гидроксид алюминия, золи кремниевой кислоты, полифосфаты [20]. В данной работе для синтеза композитов на основе активированных монтмориллонитов в качестве связующего использовали гидроксид алюминия.

Экспериментальная часть

Для приготовления композитных носителей использовали кальциевый (CaM) и натриевый (NaM) монтмориллониты Таганского месторождения (Казахстан), предварительно активированные соляной кислотой ($\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$), и коммерческий псевдобемит (Россия).

Активацию монтмориллонитов проводили 2,9 М раствором HCl при температуре 98 °С, соотношении тв. : ж = 1 : 4, скорости перемешивания 500 об./мин в течение 3 ч, с последующей отмывкой дистиллированной водой до достижения pH промывных вод равного 5. Влажность массы $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}$ после отмывки и фильтрации составляла 60–65 мас. %.

Псевдобемит с влажностью 78 мас. % смешивали с кислотно-активированными монтмориллонитами, разбавляли дистиллированной водой до получения суспензии с концентрацией по абсолютно сухому веществу ~ 15 мас. % и гомогенизировали (скорости перемешивания ~ 1000 об./мин). Затем полученную массу дополнительно упаривали до влажности 65 мас. % и формовали в виде экструдатов через фильеру диаметром 3 мм. Гранулы просушивали на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при 120 °С в течение 16 ч и прокаливали при 550 °С в течение 4 ч.

Были получены две серии композитных материалов $\text{XCaM}_{\text{HCl}}\text{-YAl}_2\text{O}_3$ и $\text{XNaM}_{\text{HCl}}\text{-YAl}_2\text{O}_3$, где X – содержание $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$ в мас. %, а Y – содержание Al_2O_3 в мас. %. Состав композитов рассчитывали на абсолютно сухие вещества.

Химический состав образцов определяли рентгено-флуоресцентным методом на приборах VRA-30 (Carl Zeiss, Германия) и Optima X (MRU, Германия). Текстурные характеристики образцов исследовали на анализаторе Sorptomatic 1900 (Carlo Erba, Франция) по изотермам адсорбции-десорбции азота при температуре 77,4 К. Величину $S_{уд}$ оценивали методом БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0,05–0,30. Значение $V_{уд}$ определяли по величине адсорбции азота при равновесном относительном значении паров азота 0,990. Средний диаметр пор рассчитывали по уравнению $D_{ср} = 4V_{пор}/S_{уд}$. Прочность на раздавливание определена на приборе МП-9С (ВАЗ, Россия). Среднее значение прочности определяли по 40 измерениям.

Результаты и обсуждение

Кислотная активация. Исследование химического состава Таганских естественных монтмориллонитов (табл. 1) показывает двукратное превышение оксида железа в NaM-форме по сравнению с CaM-формой, а также существенное различие в содержаниях оксидов обменных катионов.

Т а б л и ц а 1

Химические составы исходных и кислотно-активированных монтмориллонитов

Образец	Содержание, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
CaM	65,0	23,2	3,4	4,1	2,6	0,4
CaM _{HCl}	72,9	20,6	2,3	2,4	0,2	0,1
NaM	66,2	208	7,3	3,2	1,3	1,2
NaM _{HCl}	82,7	12,6	4,5	0,9	0,2	0,4

В табл. 1 также представлены данные о химических составах обеих форм монтмориллонитов после обработки 2,9 М раствором HCl. Показано, что в результате кислотной обработки в глинах увеличивается содержание SiO₂, а всех остальных элементов уменьшается: Na₂O в 3–5 раз, CaO в 6–15, MgO в 1,7–3,7, Fe₂O₃ в 1,5, Al₂O₃ в 1,2–1,7 раза.

Как ранее было показано в наших работах [13], в первые минуты активации экстрагируются обменные катионы Ca²⁺ и Na⁺. Причем для NaM характерна более низкая скорость извлечения ионов Na⁺, несмотря на их более высокое содержание. Часть катионов железа переходит в раствор на том же этапе. Катионы алюминия экстрагируются с практически постоянной скоростью в течение всего периода активации.

Пористая структура исходных NaM и CaM представлена микропорами, объём пор которых не превышает 0,1 см³/г (рис. 1). Соответственно, их удельная поверхность невелика и составляет 60–70 м²/г (табл. 2).

Обработка монтмориллонитов соляной кислотой вызывает существенное увеличение значений их удельной поверхности от 60–70 до 260–330 м²/г и суммарного объёма пор от 0,1 до 0,3–0,4 см³/г (рис. 1, табл. 2). При этом более 90% объёма представлено порами, радиус которых лежит в области 1,6–2,0 нм.

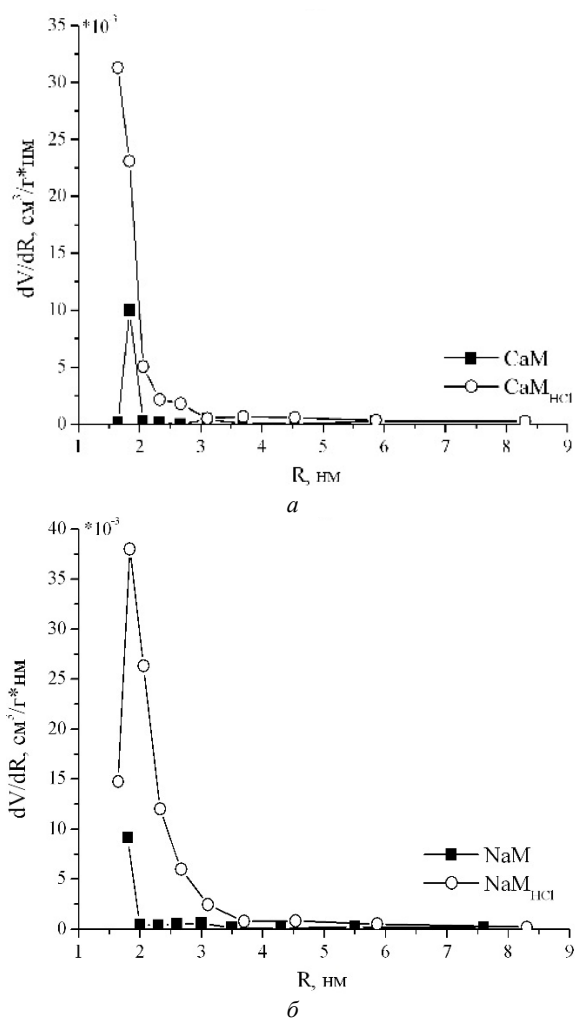


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор в исходных и кислотно-активированных монтмориллонитах: CaM_{HCl} (а), NaM_{HCl} (б)

Таблица 2
Текстульные характеристики исходных и кислотно-активированных монтмориллонитов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{ср}, \text{нм}$
CaM	73	0,11	2,7
CaM _{HCl}	266	0,31	2,3
NaM	61	0,10	3,2
NaM _{HCl}	332	0,42	2,9

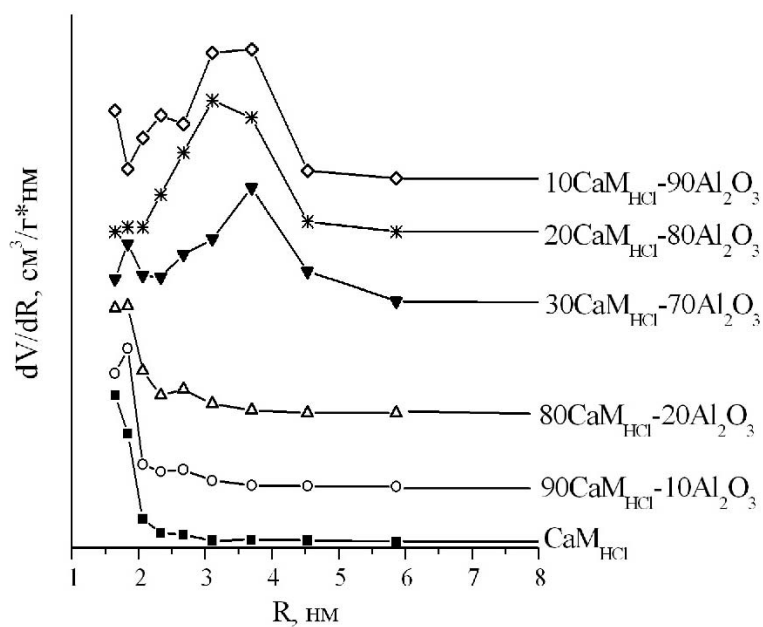
Изменения текстурных характеристик напрямую связаны с количеством удаляемых катионов. Ранее было установлено, что экстракция ионов Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{3+} в обменной области приводит к увеличению удельной поверхности образцов до 120–150 м²/г и удельного объема пор до 0,11–0,13 см³/г [13]. Дальнейший рост удельной поверхности прямо пропорционален количеству извлеченных из кристаллической решетки ионов Al^{3+} и изоморфно замещающих Mg^{2+} и Fe^{3+} из октаэдрического слоя монтмориллонитов.

Таким образом, развитие пористой структуры монтмориллонитов при кислотной обработке происходит как за счет удаления межслоевых катионов, что вызывает ослабление межслоевого притяжения и расширение пространства между чешуйками глины (т.е. расслаивание), так и в результате удаления ионов растворимых металлов октаэдрического слоя, таких как Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .

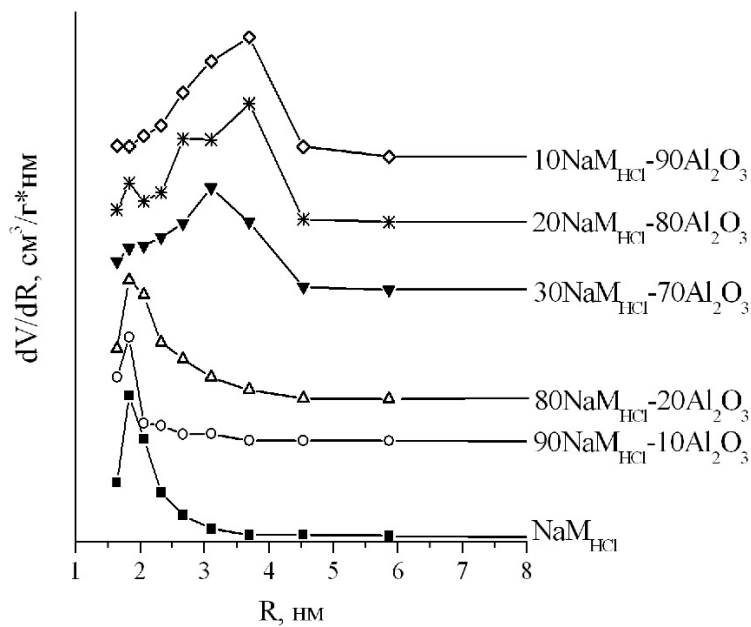
Кроме того, кислотная обработка бентонитовой глины позволяет заменить основную часть обменных щелочных и щелочноземельных катионов на протон кислоты. При этом происходит образование водородной формы монтмориллонита, которая в процессе старения превращается в Al-Fe-Mg форму [5, 12]. Также в ходе кислотной экстракции увеличивается силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) монтмориллонитов от 1,7 до 2,2 для CaM и от 1,8 до 3,8 для NaM. Поскольку силикатный модуль определяет кислотные характеристики алюмосиликатов, активация кислотами позволяет тонко регулировать кислотно-основные свойства исследуемых монтмориллонитов и композитных носителей на их основе.

Композитные материалы. Исследование текстуры композитов на основе псевдобемита и кальциевого кислотно-обработанного монтмориллонита показывает, что введение в массу псевдобемита 10 мас. % бентонитовой глины формирует тонкопористую систему (рис. 2, а). Средний радиус пор для этого композита составляет 3,1 нм, тогда как для Al_2O_3 – 3,5 нм. Увеличение в композите количества CaM_{HCl} до 20–30 мас. % приводит к появлению пор в области радиусов более 4,0 нм. Кроме того, для образца $30\text{CaM}_{\text{HCl}}-70\text{Al}_2\text{O}_3$ характерно появление пор с радиусом ~ 1,8 нм. Увеличение доли активированного кальциевого монтмориллонита в композите до 80–90 мас.% резко изменяет вид дифференциальной кривой распределения пор по размерам. Максимум смещается в область тонких пор ($R = 1,8$ нм), практически исчезают поры с радиусом более 3,0 нм.

Изменения значений $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ композитов $\text{CaM}_{\text{HCl}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от их состава представлены на рис. 3, а. Снижение величины удельного объема пор композитов пропорционально количеству введенного в него кальциевого монтмориллонита. $V_{\text{пор}}$ композитов составляет от 0,3 до 0,5 см³/г. В то же время удельная поверхность композитов возрастает от 240 до 276 м²/г с увеличением содержания CaM_{HCl} , достигая максимального значения 290 м²/г в образце $80\text{CaM}_{\text{HCl}}-20\text{Al}_2\text{O}_3$, для которого характерно формирование тонкопористой структуры.



a



b

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам в композиционных материалах: $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

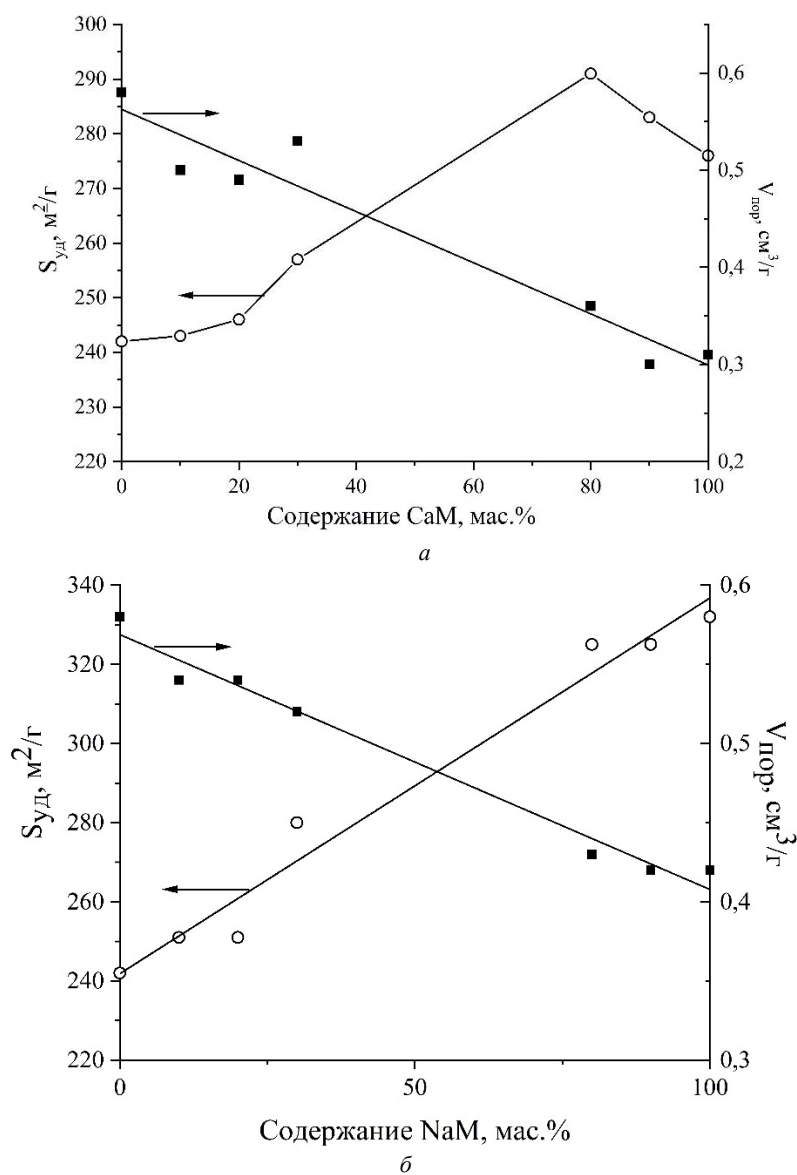


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности и объема пор композиционных материалов от их состава: $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

На рис. 2, б и 3, б представлены данные исследования пористой структуры композитов серии $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что введение в гидроксид алюминия кислотно-активированного натриевого монтмориллонита в количестве 10–20 мас. % сохраняет общий вид кривой распределения объема пор по размерам, характерной для оксида алюминия. Средний раз-

мер пор составляет $\sim 3,6$ нм как и у Al_2O_3 . Увеличение содержания NaM_{HCl} в носителях до 80 мас. % и более вызывает формирование однородной пористой структуры, все более похожей на текстуру активированного натриевого монтмориллонита. Максимум на дифференциальной кривой распределения объема пор по размерам смещается в область тонких пор с радиусом 1,8 нм.

Как и для композитов на основе CaM_{HCl} с ростом содержания монтмориллонита в системе $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается удельная поверхность образцов, которая стремится к значению, соответствующему кислотнo-обработанному натриевому монтмориллониту. Зависимость же $V_{\text{пор}}$ композитов от содержания NaM_{HCl} имеет обратно пропорциональную зависимость.

Таким образом, данные композитные материалы относятся к мезопористым носителям с высокой удельной поверхностью.

Первоначально смесь компонентов для приготовления композитов (гидроксид алюминия и монтмориллонит) представляет собой дисперсную систему в виде хаотично расположенных микрообъектов – анизометричных частиц – игл и пластинок, и разделенных между собой жидкой прослойкой. Для формирования тонкопористой матрицы необходимо сблизить микрообъекты на достаточно близкое расстояние и соответствующим образом сориентировать их в пространстве.

Реализация этой задачи возможна при возникновении стабильной коллоидной структуры, для чего необходимо использовать такие приемы стабилизации, как введение электролита либо перемешивание при определенных скоростях (реологический способ) [21], что, вероятно, и происходит в данном случае при смешении частиц – игл гидроксида алюминия и тонких пластинок кислотнo-обработанного монтмориллонита.

Поскольку кислотнo-активированный NaM характеризуется широким интервалом размеров первичных частиц (от тонких коротких чешуек до длинных, частично расщепленных желобков), а для CaM характерен узкий интервал размеров частиц [13], то для формирования более тонкодисперсного и однородно-пористого композиционного материала предпочтителен CaM , что и подтверждается результатами данного исследования.

Зависимость изменения прочности композитов при увеличении количества бентонитовой глины в образцах проходит через максимум для обеих серий (рис. 4). Прочность композитов серии $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает от 80 кг/см^2 для исходного оксида алюминия до 110 кг/см^2 для образцов с содержанием монтмориллонита 20–30 мас. %. Показатель прочности композитов на основе кальциевого монтмориллонита максимален для образца $20\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-}80\text{Al}_2\text{O}_3$ (146 кг/см^2), т.е. его значение увеличивается более чем в полтора раза по сравнению с исходным оксидом алюминия. Дальнейшее увеличение количества введенных $\text{Ca}(\text{Na})\text{M}_{\text{HCl}}$ приводит к снижению прочности образцов.

Увеличение прочности композитов по сравнению с исходными показателями для оксида алюминия и бентонита связано с формированием упо-

рядоченного комплекса кристаллитов псевдобемита и монтмориллонита, а также условиями формования и сушки [21].

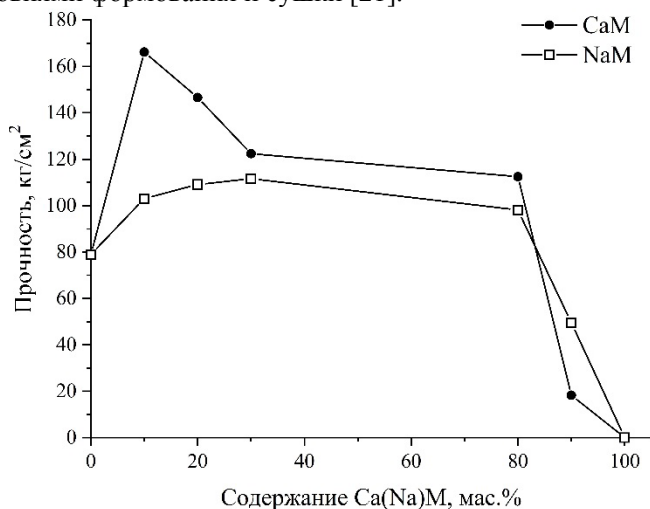


Рис. 4. Зависимость средней прочности на раздавливание композиционных материалов от их состава

Величина прочности гранул, как интегральная характеристика композитов, является ярким индикатором сложности системы. Учитывая, что прочность кислотно-активированного монтмориллонита близка к нулю, высокие значения прочности (выше 80 кг/см^2) для широкого состава композитов, содержащих от 10 до 80 мас. % монтмориллонитов, свидетельствуют о наличии физико-химического взаимодействия первичных частиц компонентов, эффект которого очень важен для практического использования композитов.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что кислотная активация монтмориллонитов Таганского месторождения 2,9 М раствором соляной кислоты обеспечивает создание однородной пористой структуры в области мезопор 1,6–1,8 нм, развитие объема мелких мезопор до $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, увеличение удельной поверхности до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокую степень удаления примесей Na, Ca, Mg и Fe.

Комплексное изучение композитных материалов $\text{CaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaM}_{\text{HCl}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявило неаддитивность таких свойств композитов, как удельная поверхность, распределение пор по размерам, прочность гранул. Эти факты свидетельствуют о физико-химическом взаимодействии компонентов при их смешении на уровне первичных частиц, которые обеспечивают генерацию новых качественных характеристик композитов в широком интервале составов.

Полученные композитные носители обладают высокой удельной поверхностью (250–300 м²/г), узким распределением мезопор с радиусом 1,6–1,8 нм и высокой (более 80 кг/см²) прочностью гранул на раздавливание.

Данные свойства отвечают требованиям, предъявляемым к носителям для катализаторов, и создают дополнительные возможности для химического конструирования активной поверхности катализаторов в соответствии с современными представлениями. Таким образом, отмеченные свойства разработанных композитов открывают принципиально новые возможности создания катализаторов, которые не имеют аналогов среди типичных синтетических носителей.

Авторы выражают благодарность Г.Г. Савельевой за проведение исследований текстурных свойств образцов.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 (AAAA-A19-119021490057-5).

Литература

1. Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. М. : Недра, 1972. С. 86–139.
2. Montes H.G., Duplay J., Martinez L., Geraud Y., Rousset-Tournier B. Influence of Inter-layer Cations on the Water Sorption and Swelling-Shrinkage of MX80 Bentonite // *Applied Clay Science*. 2003. № 23. P. 309–321.
3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. № 256. P. 18–24.
4. Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. № 7. С. 639–643.
5. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата : Наука, 1986. С. 55–87.
6. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. Природные сорбенты СССР. М. : Недра, 1990. С. 24–56.
7. Moronta A., Luengo J., Ramirez Y., Quinonez J., Gonzalez E., Sanchez J. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays // *Applied Clay Science*. 2005. № 29. P. 117–123.
8. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.П., Дуплякин В.К. Текстурно-прочностные свойства композиции оксида алюминия-монтмориллонит // *Кинетика и катализ*. 2001. № 42. С. 129–138.
9. Neaman A., Pelletier M., Villieras F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite // *Applied Clay Science*. 2003. № 22. P. 153–168.
10. Colina F.G., Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sodium Hydrogen Sulfate // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. № 44. P. 4495–4500.
11. Zeynizadeh B., Rahmani S., Ilkhanizadeh S. Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction // *Polyhedron*. 2019. № 168. P. 48–56.

12. Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products // *Applied Clay Science*. 2002. № 20. P. 189–197.
13. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // *Российский химический журнал*. 2007. № LI. С. 69–74.
14. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., Mackenzie M.J.D. Preparation of Porous Silica from Chlorite by Selective Acid Leaching // *Applied Clay Science*. 2005. № 30. P. 116–124.
15. Flessner U., Jones D.J., Roziere J., Zajac J., Storaro L., Lenarda M., Paran M., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellon E., Trombetta M., Busca G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. № 168. P. 247–256.
16. Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow // *Clay Minerals*. 1999. № 34. P. 393–398.
17. Yadav M.K., Chudasma C.D., Jasra R.V. Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. № 216. P. 51–59.
18. Mahmoud S., Saleh S. Effect of Acid Activation on the De-Tert-Butylation Activity of Some Jordanian Clays // *Clays and Clay Minerals*. 1999. № 47. P. 481–486.
19. Adams J.M., Clapp T.V., Clement D.E. Catalysis by montmorillonites // *Clay Minerals*. 1983. № 18. P. 411–421.
20. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Л. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М. : Академкнига, 2006. С. 211–245.
21. Капкан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоиднохимические свойства керамических дисперсных систем // *Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов*. Л. : Наука, 1989. С. 125–141.

Информация об авторах:

Карпова Татьяна Равильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория каталитических превращений углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: ktr@ihcp.ru

Булучевский Евгений Анатольевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: bulu@ihcp.ru

Лавренов Александр Валентинович, доктор химических наук, директор углеводородов, Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск, Россия). E-mail: lavr@ihcp.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 15–28. DOI: 10.17223/24135542/16/2

Tatiana R. Karpova, Evgeniy A. Buluchevskiy, Alexander V. Lavrenov

*Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies
BIC, Omsk, Russia*

Mesoporous composite materials based on acid-activated montmorillonites

Montmorillonite is the main component of bentonite clays, which are natural aluminosilicates. Due to the specific structure of the crystal lattice framework and the developed interfacial surface, montmorillonite clays have excellent adsorption and ion-exchange properties. The areas of application of bentonite clays are expanding

due to giving them new properties as a result of various types of activation. One of the most effective types of activation is acid treatment. Acid-activated montmorillonites are used as acid catalysts for various reactions. In addition, recently in the world there has been growing interest in the use of natural minerals and composites based on them as supports for catalysts and dehumidifiers. In this regard, the development of composite materials based on acid-activated montmorillonites with improved texture and strength characteristics is very relevant. Acid activation of calcium and sodium montmorillonites from the Taganskoe deposit was performed with HCl solution. It was shown that the development of the porous structure occurs due to the removal of both interlayer cations (Na^+ , Ca^{2+}) and cations of the octahedral layer (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) during the acid treatment. The texture characteristics and strength properties of extruded composites based on acid-activated montmorillonites are investigated. The nature of the change in the specific surface, pore volume, pore volume distribution and strength of the samples with varying montmorillonite content is analyzed. It was found that composite materials containing 80 wt.% bentonites have a highly developed monodisperse porous structure in the pore size range of 1.8 nm and a specific surface area of 290–330 m^2/g . The strength of the composites reaches 100–115 kg/cm^2 , which is sufficient for industrial supports.

Keywords: montmorillonite, acid activation, composite materials, mesopores, strength.

References

1. Syr'evaja baza bentonitov SSSR i ih ispol'zovanie v narodnom hozjajstve [The raw material base of bentonites of the USSR and their use in the national economy]; Nedra: Moskva, 1972, 86–139.
2. Montes H.G.; Duplay J.; Martinez L.; Geraud Y.; Rousset-Tournier B. Influence of Inter-layer Cations on the Water Sorption and Swelling-Shrinkage of MX80 Bentonite. *Applied Clay Science*. 2003, 23, 309–321.
3. Yang X.; Li F.; Xia M.; Luo F.; Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018, 256, 18–24.
4. Vezencev A.I.; Volovicheva N.A. Veshhestvennyj sostav i sorbcionnye harakteristiki montmorillonit sodержashhih glin [The material composition and sorption characteristics of montmorillonite containing clays]. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2007, 7, 639–643.
5. Batalova Sh.B. Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija i primeneniya katalizatorov i adsorbentov iz bentonitov [Physico chemical basis for the preparation and use of catalysts and adsorbents from bentonites]. Nauka: Alma-Ata, 1986, 55–87.
6. Distanov U.G.; Mihajlov A.S.; Konjuhova T.P. Prirodnye sorbenty SSSR [Natural sorbents of the USSR]. Nedra: Moskva, 1990, 24–56.
7. Moronta A.; Luengo J.; Ramirez Y.; Quinonez J.; Gonzalez E.; Sanchez J. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays. *Applied Clay Science*. 2005, 29, 117–123.
8. Dроздов B.A.; Doronin V.P.; Sorokina T.P.; Guljaeva T.P.; Dupljakin V.K. Teksturno-prochnostnye svojstva kompozicii oksida aljuminija-montmorillonit [Texture-strength properties of the alumina-montmorillonite composite]. *Kinetika i kataliz*. 2001, 42, 129–138.
9. Neaman A.; Pelletier M.; Villieras F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2003, 22, 153–168.
10. Colina F.G.; Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sodium Hydrogen Sulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005, 44, 4495–4500.

11. Zeynizadeh B.; Rahmani S.; Ilkhanizadeh S. Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction. *Polyhedron*. 2019, 168, 48–56.
12. Gates W.P.; Anderson J.S.; Raven M.D.; Churchman G.J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science*. 2002, 20, 189–197.
13. Finevich V.P.; Allert N.A.; Karpova T.R.; Dupljakin V.K. Kompozicionnye nanomaterialy na osnove kislotno-aktivirovannyh montmorillonitov [Composite nanomaterials based on acid-activated montmorillonites]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*. 2007, LI, 69–74.
14. Okada K.; Arimitsu N.; Kameshima Y.; Nakajima A.; Mackenzie M.J.D. Preparation of Porous Silica from Chlorite by Selective Acid Leaching. *Applied Clay Science*. 2005, 30, 116–124.
15. Flessner U.; Jones D.J.; Roziere J.; Zajac J.; Storaro L.; Lenarda M.; Paron M.; Jimenez-Lopez A.; Rodriguez-Castellon E.; Trombetta M.; Busca G. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, 168, 247–256.
16. Murray H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*. 1999, 34, 393–398.
17. Yadav M.K.; Chudasma C.D.; Jasra R.V. Isomerisation of α -pinene using modified montmorillonite clays. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004, 216, 51–59.
18. Mahmoud S.; Saleh S. Effect of Acid Activation on the De-Tert-Butylation Activity of Some Jordanian Clays. *Clays and Clay Minerals*. 1999, 47, 481–486.
19. Adams J.M.; Clapp T.V.; Clement D.E. Catalysis by montmorillonites. *Clay Minerals*. 1983, 18, 411–421.
20. Shabanova N.A.; Popov V.V.; Sarkisov P.L. Himija i tehnologija nanodispersnyh oksidov [Chemistry and technology of nanosized oxides]. *Akademkniga: Moskva*, 2006, 211–245.
21. Kaplan F.S.; Pivinskij Ju.E. Reologicheskie i kolloidnohimicheskie svoystva keramicheskikh dispersnyh sistem [Rheological and colloid-chemical properties of ceramic disperse systems]. V sb.: Himija i tehnologija silikatnyh i tugoplavkikh nemetallicheskih materialov. *Nauka: Leningrad*, 1989, 125–141.

Information about the authors:

Karpova Tatiana Ravil'evna, Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: ktr@ihcp.ru.

Buluchevskiy Evgeniy Anatol'evich, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Catalytic Processing of Hydrocarbons, Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: bulu@ihcp.ru

Lavrenov Alexander Valentinovich, Doctor of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Director Center of New Chemical Technologies BIC (Omsk, Russia). E-mail: lavr@ihcp.ru