

ОРДЕНА ЛЕНІНА І ОРДЕНА ДРУЖБИ НАРОДІВ
АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ім.Д.В.ПИСАРЖЕВСЬКОГО

На правах рукопису

КОСЕНКО ОЛЕНА ІВАНІВНА

СИНТЕЗ СИЛІКАГЕЛІВ З МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
ТА МОДИФІКОВАНИХ КАТІОНАМИ МЕТАЛІВ

02.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1993



Робота виконана в ордену Трудового Червоного Прапора
Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського
Академії наук України

| | |
|-----------------------|---|
| Науковий керівник: | кандидат хімічних наук Стружко В.Д. |
| Науковий консультант: | доктор хімічних наук Павленко М.В. |
| Офіційні опоненти: | доктор хімічних наук Беляков В.М. кандидат хімічних наук Сидорчук В.В. |
| Провідна організація: | Інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Ду- манського АН України |

Захист відбудеться "22" червня 1993 р. о 14 год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д 016.10.01 при Інституті
фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського АН України за адресою:
252028, Київ-28, проспект Науки, 31.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України.

Автореферат розісланий "20" червня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор фіз.-мат. наук, професор

Король

Король Е.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Силікагель є одним з найбільш вивчених адсорбентів, великі можливості регулювання його пористої структури визначили широке використання мікро- і макропористих силікагелів в процесах адсорбції і каталізу. Однак до цього часу практично не розроблені питання синтезу ультрамікропористих силікагелів, які мають молекулярно-ситові властивості, в літературі про них існують лише окремі розрізнені публікації. Між тим такі силікагелі можуть бути використані в ряді технологічних процесів, пов'язаних з очисткою природного газу, адсорбційним розділенням газових сумішей та ін. Незважаючи на велику кількість досліджень, присвячених будові силікагелів, з'ясуванню механізму структуроутворення та впливу різних факторів на пористу структуру та адсорбційні властивості, єдиної думки з багатьох питань нема. Тому необхідність розвитку уявлень про формування структури кремнеземних адсорбентів та розширення галузей їх практичного використання в адсорбційній техніці і каталізі визначає актуальність дослідження умов синтезу силікагелів - молекулярних сит та їх властивостей. Так як для багатьох каталітичних процесів, зокрема, отримання вищих вуглеводнів із синтез-газу, необхідні носії не тільки з певною пористою структурою, але й кислотно-основними властивостями, то актуальним є також дослідження впливу модифікування силікагелю катіонами металів різної природи на властивості нанесених металевих каталізаторів.

Мета роботи: з'ясування впливу різних факторів на формування структури і визначення умов синтезу силікагелів - молекулярних сит, особливостей їх структурно-сорбційних властивостей, а також впливу пористої структури силікагелю і природи модифікуючого катіона на властивості нанесеного кобальтового каталізатора в синтезі фітера-Троша.

Наукова новизна. На підставі систематичного дослідження впливу різних умов на всіх стадіях синтезу на отримання силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями встановлено, що основними факторами, які визначають формування силікагелів з молекулярно-ситовою структурою, є мінімальна швидкість і тривалість процесів перекоонденсації кремнієвої кислоти, а також постійна швидкість дегідратації.

Виявлені особливості структурно-сорбційних властивостей синтезованих силікагелів - молекулярних сит, їх стабільності в

умовах термо- та гідротермальної обробки, обумовлені характером пористої структури.

Встановлена залежність активності та селективності приготовленого Со катализатора в синтезі Фішера-Тропша від діаметра пор силікагель, який використовується як носій, а також взаємозв'язок між електронегативністю катіона металу, введеного в силікагель методом іонного обміну, кислотності та каталітичними властивостями катализатора.

Практична цінність. Вивчені умови і розроблені способи синтезу силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями. Встановлені межі термічної та гідротермальної стійкості силікагелів - молекулярних сит, показана їх стабільність при кімнатній температурі та можливість ефективного використання для розділення вуглеводнів - компонентів природного газу. Розроблені способи отримання вуглеводнів бензинової та керосинової фракції з синтез-газу на Со катализаторі, нанесеному на силікагель, модифікований катіонами металів.

Основні положення, що виносяться на захист.

1. Основними факторами, що визначають формування структури силікагель з молекулярно-ситовими властивостями, є мінімальна швидкість і тривалість процесів переконаденсації кремнієвої кислоти, а також постійна швидкість дегідратації, які забезпечують утворення та збереження дрібних глобул полікремнієвої кислоти та їх рівномірну щільну упаковку на стадіях перетворення золь-гідрогель - ксерогель.

2. Особливості структурно-сорбційних, іонообмінних, кислотних властивостей силікагелів - молекулярних сит, стійкості при термо- та гідротермальній обробці обумовлені характером їх структури - наявністю пор молекулярних розмірів, утворених в результаті щільної упаковки дрібних глобул однакової величини.

3. Взаємозв'язок між електронегативністю катіона металу, введеного в силікагель методом іонного обміну, кислотністю та каталітичними властивостями нанесеного Со катализатора в синтезі Фішера-Тропша, а також залежність активності і селективності катализатора від пористої структури носія.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на сесії Наукової ради АН СРСР по адсорбції (Москва, 1988), Всесоюзній нараді "Синтез, модифікування та застосування неор-

ганічних адсорбентів (Мінськ, 1989), конференціях молодих дослідників ІФХ АН України (1988, 1991).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 4 статтях і 3 авторських свідоцтвах.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках, складається з вступу, п'яти глав та висновків, містить 20 рисунків, 21 таблицю і список літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Глава I містить огляд літературних даних, які стосуються силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями, впливу різних умов синтезу на пористу структуру ксерогелю, а також способів модифікування силікагелів катіонами металів, їх адсорбційних, кислотних і каталітичних властивостей.

У главі 2 описані об'єкти та методи дослідження. Силікагель отримували, застосовуючи найбільш поширений спосіб, який включає взаємодію розчинів рідкого скла та сірчаної кислоти з утворенням золю, перехід золю в гель, відмивку його від сульфату натрію і сушку, внаслідок якої гідрогель перетворюється у ксерогель, причому на всіх стадіях синтезу змінювали різні умови (рН, концентрації SiO_2 , температуру та ін.). Для отримання силікагелів, модифікованих катіонами металів, використовували метод іонного обміну: гідрогель обробляли розчинами лугів або хлоридів металів при температурі киплячої водяної бані з подальшою відмивкою від іонів Cl^- та сушкою.

Адсорбційні властивості зразків досліджували ваговим адсорбційним методом у вакуумній установці Мак-Бена-Бакра з кварцовими пружинними вагами. Ізотерми адсорбції обробляли за рівняннями теорії BET та Дубініна-Радушкевича теорії об'ємного заповнення мікропор. Розмір пор визначали за методом молекулярних щупів. Як адсорбати використовували H_2O (діаметр молекул $d = 0,32$ нм), CH_3OH ($d = 0,44$ нм), C_6H_6 ($d = 0,57$ нм) та CCl_4 ($d = 0,69$ нм).

Гідротермальну обробку ксерогелів здійснювали в автоклавах з нержавіючої сталі стандартної конструкції з тефоновими вкладишами. Розділову здатність відносно компонентів природного газу визначали з використанням хроматографу "Хром-4", каталітичну

активність - в металевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора в установці високого тиску, продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

У главі 3 викладені результати дослідження впливу різних умов на всіх стадіях синтезу на отримання силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями.

На стадії гелеутворення змінювали величину рН золю (від 1 до 7), концентрацію SiO_2 (від 3,0 до 10,4 %мас.), температуру (від 280 до 453 К), а також вивчали гелеутворення в тонкому шарі (завтовшки до 10 мм). На синтезованих зразках знімали ізотерми адсорбції різних адсорбатів (рис.1), з яких розраховували адсорбційно-структурні характеристики (табл.1).

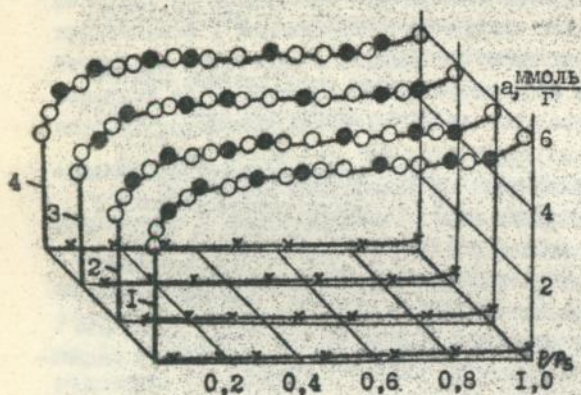


Рис.1. Ізотерми адсорбції парів CH_3OH (o) та CCl_4 (x) на силікагелях, отриманих при різних умовах гелеутворення: рН=2,0 (1) і рН=5,0 (2) (C_{SiO_2} = 8 %мас., $T=293$ К); C_{SiO_2} =4,6 %мас. (3) (рН=2, $T=293$ К); $T=353$ К (4) (рН=2, C_{SiO_2} =8 %мас.).

Збільшення рН, C_{SiO_2} і температури приводить до зменшення часу гелеутворення, але не позначається на пористій структурі силікагелю: при різних рН золю в кислому середовищі, концентраціях SiO_2 і температурах отримані силікагелі, які мають приблизно однакові величини питомої поверхні (S_p), граничного сорбційного об'єму пор (V_s), об'єму мікропор (W_0) і практично не сорбують пару CCl_4 , тобто мають молекулярно-ситові властивості. Виняток становлять силікагелі, отримані із золів з рН > 5, які мають пори з $d > 0,69$ нм, про що свідчить зростання сорбції пари CCl_4 , зменшення характеристичної енергії адсорбції E_0 , а також порівняння величин W_0 та V_s , розрахованих по парах CH_3OH і CCl_4 . Формування із золів з рН > 5 силікагелів з більшими діаметрами пор може бути пов'язане з великою швидкістю реакції поліконденсації в цих умовах та протіканням не тільки процесів,

які характерні для стадії гелеутворення, але й для стадії старіння.

Таблиця I

Вплив умов гелеутворення на пористу структуру силікагелів

| Умови гелеутворення | Час застигання, г | CH ₃ OH | | | | CCl ₄ | |
|---|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-------|
| | | S _п , м ² /г | V _с , см ³ /г | W _о , см ³ /г | E _о , $\frac{\text{мл}}{\text{моль}}$ | V _с , см ³ /г | |
| (C ₅ H ₈ O ₂ = 8 %мас., T=293 K) | 1,0 | 26 | 590 | 0,22 | - | - | 0,004 |
| | 2,0 | 22 | 630 | 0,24 | 0,19 | 14,5 | 0,01 |
| | 2,5 | 8 | 620 | 0,23 | 0,19 | 14,1 | 0,01 |
| | 4,0 | 0,5 | 600 | 0,24 | 0,19 | 14,1 | 0,01 |
| | 5,0 | 0,08 | 630 | 0,24 | 0,19 | 13,4 | 0,04 |
| | 5,6 | 0,03 | 640 | 0,25 | - | - | 0,15 |
| | 6,1 | 0,008 | 630 | 0,26 | 0,22 | 11,4 | 0,20 |
| CSiO ₂ , %мас. (pH=2, T=293 K) | 3,0 | 190 | 640 | 0,23 | - | - | 0,04 |
| | 4,6 | 100 | 630 | 0,24 | 0,20 | 14,1 | 0,01 |
| | 5,2 | 72 | 640 | 0,23 | 0,19 | 14,2 | 0,02 |
| | 7,0 | 43 | 610 | 0,22 | 0,19 | 15,0 | 0,02 |
| | 10,4 | 16 | 630 | 0,24 | 0,20 | 14,4 | 0,01 |
| T, K (pH=2, CSiO ₂ = 8 %мас.) | 280 | 92 | 590 | 0,21 | 0,19 | 14,2 | 0,03 |
| | 318 | 2,67 | 610 | 0,22 | 0,19 | 14,1 | 0,02 |
| | 338 | 1,33 | 610 | 0,22 | 0,19 | 14,6 | 0,04 |
| CSiO ₂ = 8 %мас.) | 378 | 0,58 | 600 | 0,22 | 0,19 | 13,9 | 0,01 |
| | 453 | 0,2 | 630 | 0,23 | 0,20 | 14,5 | 0,07 |
| ε _{мм} * (pH=2, CSiO ₂ = 8 %мас., T=293 K) | 3 | - | 1000 | 0,50 | - | - | 0,004 |
| | 6 | - | 1010 | 0,54 | - | - | 0,002 |
| | 8 | - | 980 | 0,39 | - | - | 0,003 |
| | 10 | - | 950 | 0,40 | - | - | 0,005 |

* ε - товщина шару золю

Деякі особливості виявлені при проведенні гелеутворення в тонкому шарі. Гелеутворення в таких умовах супроводжується ефектом висольовання і сприяє формуванню структури, яка характеризується не тільки молекулярно-ситовими властивостями (табл. I), але й високою питомою поверхнею та достатньо високим сорбційним об'ємом пор. Напевне, це є результатом утворення більш дрібних глобул полікремнієвої кислоти та їх більш рівномірної і щільної упаковки при дегідратації.

Оскільки, згідно з загальною теорією полімеризації та механізмами полімеризації і гелеутворення, основним хімічним процесом при отриманні золей є реакція поліконденсації, яка приводить до утворення частинок гідрозолю, то отримані при різних умовах на стадії гелеутворення ксерогелі з однаковою пористою структурою, які мають молекулярно-ситові властивості, свідчать на користь того, що умови на стадії утворення золю і гелю впливають на швидкість реакції поліконденсації, але не позначаються на розмірі частинок при переході золю в гель, а отже, і на пористій структурі ксерогелю.

На стадії відмивки гідрогелю кремнієвої кислоти від побічного продукту реакції – сульфату натрію – вивчали кінетику відмивки гідрогелю, отриманого із золю з $pH=2$, при різних умовах, а також вплив на пористу структуру pH , температури промивної води та тривалості відмивки. З отриманих результатів (табл.2) видно, що для утворення силікагелів з молекулярно-ситовою структурою необхідна відмивка гідрогелю водою з $pH \leq 5$ і $T \leq 323$ К.

Таблиця 2

Вплив умов відмивки на пористу структуру силікагелю

| Умови відмивки | | | CH ₃ OH | | | | CCl ₄ |
|----------------|------|------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| pH | T, K | τ , г | S_{nm}^2 /г | V_s , см ³ /г | W_0 , см ³ /г | E_0 , $\frac{KJ}{MOL}$ | V_s , см ³ /г |
| 2 | 303 | 2 | 600 | 0,25 | 0,20 | 14,6 | 0,01 |
| | | 24 | 630 | 0,21 | - | - | 0,01 |
| 4 | | 2 | 640 | 0,25 | 0,19 | 14,6 | 0,02 |
| | | 24 | 620 | 0,22 | 0,19 | 15,5 | 0,01 |
| 5,3 | | 2 | 580 | 0,26 | 0,20 | 14,3 | 0,05 |
| | | 24 | 640 | 0,23 | 0,21 | 15,1 | 0,17 |
| 7 | | 2 | 520 | 0,21 | 0,21 | 13,3 | 0,09 |
| | | 24 | 650 | 0,27 | 0,22 | 12,9 | 0,21 |
| 2 | 303 | 1 | 630 | 0,24 | - | - | 0,02 |
| | | 5 | 700 | 0,29 | - | - | 0,02 |
| 323 | | 1 | 630 | 0,25 | - | - | 0,03 |
| | | 5 | 700 | 0,26 | - | - | 0,06 |
| 343 | | 1 | 640 | 0,26 | - | - | 0,04 |
| | | 4 | 740 | 0,29 | - | - | 0,17 |

Підвищення рН, температури, а також тривалості відмивки приводить до утворення більш сорбційно ємких силікагелів, що може бути пов'язано з процесом старіння.

Для вивчення впливу на пористу структуру тривалості старіння гідрогель, отриманий із золю з $\text{pH}=2$, перед відмивкою залишали старіти впродовж різного часу (до 33 діб) при кімнатній температурі. Отримані результати свідчать, що в кислому середовищі процес старіння гідрогель, який полягає у збільшенні частинок кремнієвої кислоти і утворенні більш крупнопористих структур, протікає повільно. Силікагелі, отримані з гелів, які старіли до 20 діб – мікропористі, але їх пори доступні для молекул CSi_4 . Лише з нестарішого гідрогелю утворюється силікагель з молекулярно-ситовими властивостями.

Проведене дослідження свідчить про значний вплив умов старіння і відмивки гідрогелю кремнієвої кислоти на пористу структуру ксерогелю. Це пов'язано з тим, що після переходу золю в гель головну роль в перебудові скелету починають відігравати процеси переносу SiO_2 , які приводять до росту глобул і зміцнення місць контактів між ними. Поскільки в основі процесів переконденсації лежить реакція утворення і розщеплення силосанових зв'язків, то процеси перебудови скелету посилюються із збільшенням тривалості та температури, а також при відхиленні рН середовища від ізоелектричної точки ($\text{pH}\approx 2$), якій відповідає мінімальна швидкість утворення зв'язків Si-O та найменша розчинність кремнезему в водних розчинах. Тому для отримання ультрамікропористих силікагелів на стадіях старіння та відмивки необхідно дотримуватись умов мінімальної розчинності кремнієвої кислоти, швидкості та тривалості реакції поліконденсації, які фіксують мінімальний розмір глобул, сформованих на стадії гелеутворення, і не сприяють їх росту.

Важливою стадією в процесі отримання силікагелю є стадія сушки, під час якої під дією капілярних сил відбувається сильне стиснення гідрогелю і остаточне формування структури силікагелю. На стадії сушки детально вивчали вплив на пористу структуру температури і кінетики дегідратації. Для дослідження використовували силікагідрогель, отриманий із золю з $\text{pH}=2$ і відмитий водою з $\text{pH}\approx 2$. Видно (табл.3), що до утворення силікагелю з молекулярно-ситовими властивостями приводить сушка при низьких температурах в потоці повітря.

Таблиця 3

Вплив умов сушки на пористу структуру силікагелю

| Температура сушки Т, К | CH ₃ OH | | | | CCl ₄ V _S , см ³ /г |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| | S _п , м ² /г | V _S , см ³ /г | W ₀ , см ³ /г | E ₀ , $\frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$ | |
| 293 | 720 | 0,27 | - | - | 0,11 |
| 308 | 720 | 0,31 | 0,19 | 12,3 | 0,16 |
| 313 | 700 | 0,29 | - | - | 0,15 |
| 333 | 750 | 0,32 | 0,21 | 12,8 | 0,18 |
| 353 | 740 | 0,32 | - | - | 0,18 |
| 363 | 690 | 0,30 | 0,21 | 12,6 | 0,23 |
| 378 | 760 | 0,32 | 0,19 | 12,2 | 0,23 |
| 393 | 720 | 0,32 | - | - | 0,19 |
| 423 | 700 | 0,29 | 0,18 | 13,0 | 0,19 |
| 443 | 730 | 0,31 | - | - | 0,20 |
| 463 | 730 | 0,32 | 0,20 | 12,6 | 0,19 |
| 293, поток повітря | 670 | 0,26 | 0,19 | 14,5 | 0,01 |
| 303, поток повітря | 650 | 0,23 | - | - | 0,004 |

При сушці в інтервалі температур 293 - 463 К отримані мікропористі силікагелі, пори яких однак доступні для молекул CCl₄. Причиною цього може бути різна швидкість дегідратації (рис.2): при всіх температурах процес дегідратації по швидкості видалення вологи має два періоди - постійної і спадаючої швидкості, лише сушка в потоці повітря відбувається при постійній швидкості дегідратації. Оскільки на формування пористої структури при сушці може суттєво впливати наявність ділянок з різною густиною (різним числом частинок), різниця температури і вологовмісту поверхневих і внутрішніх шарів гідрогелю, що може приводити до різної усадки в різних точках його об'єму, то важливим є усунення цих нерівномірностей і створення умов для формування термодинамічно рівноважної структури, що, напевне, можливо в умовах постійної швидкості дегідратації. При цьому, певне, забезпечується рівномірність стиснення скелету гелю внаслідок рівномірного відведення вологи із зони випарування і формування ультрамікропористої структури з молекулярно-ситовими властивостями.

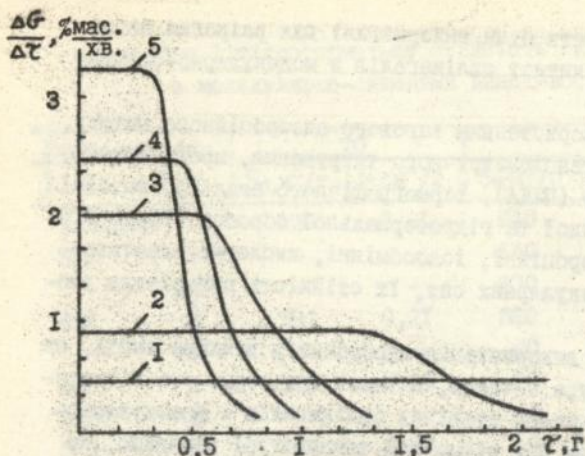


Рис.2. Графіки швидкості дегідратації силікагідрогелю при температурах Т, К: 293, потік повітря (1); 373 (2); 393 (3); 423 (4); 443 (5).

Таким чином вплив температури сушки на пористу структуру ксерогелю проявляється в змінюванні швидкості росту глобул, утворення та зміцнення контактів між ними в результаті процесів перекоонденсації, а також в змінюванні сил капілярного тиску, які стягають скелет гідрогелю. Основна роль в формуванні силікагелів з молекулярно-ситовою структурою належить швидкості дегідратації, яка визначає рівномірність усадки скелета гідрогелю.

Результати, отримані при дослідженні впливу різних умов на всіх стадіях синтезу на формування силікагелів – молекулярних сит, дозволяють зробити висновок, що силікагелі з молекулярно-ситовими властивостями являють собою такі мікропористі адсорбенти, діаметр пор яких сумірний з діаметром молекул і не перевищує 0,7 нм. Така структура може утворитися з глобул дуже малих розмірів при їх щільній упаковці. Тому синтез таких силікагелів потрібно проводити в умовах, які приводять до формування дрібних глобул, не сприяють їх швидкому росту і забезпечують сильну і рівномірну усадку гідрогелю при сушці. Загальними і необхідними умовами синтезу мікропористих силікагелів є мінімальна швидкість реакції поліконденсації на всіх стадіях існування гелю кремнієвої кислоти і максимальна величина сил капілярного стиснення при сушці. При цьому для отримання силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями важливими факторами є мінімальна тривалість процесів перекоонденсації та постійна швидкість дегідратації.

Отримані результати були використані для розробки нових ефективних способів синтезу силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями.

В главі 4 з використанням вагового адсорбційного методу, ІЧ-спектроскопії, потенціометричного титрування, програмованої термодесорбції аміаку (ПДА), термографічного аналізу, газової хроматографії, термічної та гідротермальної обробки (ТО та ГТО) вивчені структурно-сорбційні, іонообмінні, кислотні властивості силікагелів – молекулярних сит, їх стійкість при різних умовах.

Для практичного використання адсорбентів важливо знати, як змінюється їх структура з часом, а також при термо- та гідротермальній обробці. Вивчення старіння силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями при кімнатній температурі показало, що зберігання на протязі 5 років не викликає помітних змін текстури ксерогелів. Більша стійкість ультрамікропористих силікагелів порівняно з відомою з літератури стійкістю супермікропористих силікагелів пояснюється, напевне, відсутністю значної різниці в розмірі глобул і більшою рівномірністю їх упаковки.

При ТО (табл.4) силікагель з молекулярно-ситовими властивостями зберігає свої адсорбційно-структурні характеристики до $T=573$ К. В інтервалі температур 573 – 873 К відбувається різке зменшення його S_p і V_s , а при $T=973$ К – повна утрата адсорбційної активності, пов'язана зі спеканням. В умовах ГТО (табл. 4) силікагель – молекулярне сито зберігає свою структуру лише при $T=373$ К. Подальше підвищення температури обробки призводить до різкого зменшення S_p і V_s силікагелю, яке супроводжується зменшенням істинної густини (γ_i), що свідчить про утворення в процесі спікання замкнених пор. Дослідження термічної і гідротермальної стійкості супермікропористих лабораторного і промислових силікагелів показало, що зменшення їх S_p і V_s як при ТО, так і при ГТО спостерігається при більш високих температурах і відбувається поступово.

Більш низька термічна і гідротермальна стійкість силікагелю – молекулярного сита узгоджується з уявленнями про стійкість дисперсних систем, згідно з якими чим більш дрібнопористою є дисперсна система, тим більшу вона має поверхневу енергію, а отже, тим більшу рушійну силу процесу самовільного зменшення поверхні.

Термічна і гідротермальна стійкість силікагелю
з молекулярно-ситовими властивостями

| Умови обробки | | ГО | | ГТО | | |
|---------------|------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| T, K | τ, г | S _n , м ² /г | V _с , см ³ /г | S _n , м ² /г | V _с , см ³ /г | γ _i , г/см ³ |
| вихідний | | 620 | 0,21 | 640 | 0,21 | 2,22 |
| 373 | 6 | - | - | 640 | 0,23 | 2,17 |
| | 24 | - | - | 630 | 0,22 | - |
| 423 | 6 | 590 | 0,21 | 560 | 0,20 | 2,14 |
| | 24 | - | - | 20 | 0,03 | - |
| 473 | 6 | 570 | 0,20 | 10 | 0,01 | 1,96 |
| 523 | 6 | - | - | 0 | 0,01 | 1,81 |
| 573 | 6 | 560 | 0,18 | 0 | 0,01 | 1,93 |
| 673 | 6 | 450 | 0,15 | - | - | - |
| 773 | 6 | 370 | 0,13 | - | - | - |
| 873 | 6 | 170 | 0,08 | - | - | - |
| 973 | 6 | 40 | 0,01 | - | - | - |
| 1073 | 6 | 25 | 0,002 | - | - | - |

З використанням методу газової хроматографії показана висока розділова здатність силікагелю з молекулярно-ситовою структурою відносно вуглеводнів – компонентів природного газу, яка пов'язана, напевне, з наявністю пор молекулярних розмірів, що приводить до більшої різниці в енергіях адсорбції вуглеводнів в залежності від довжини ланцюга і до більш повного їх розділення.

ІЧ-спектроскопічне дослідження силікагелю з молекулярно-ситовими властивостями показало більш високу ступінь упорядкування його молекулярної структури порівняно з мезопористим силікагелем: наявність полоси поглинання при 550 см^{-1} , яка може бути віднесена до валентних коливань зв'язків Si-O в кільцевих угрупованнях тетраедрів, свідчить, очевидно, про переважання в структурі кільцевих угруповань певного виду.

Іонообмінна здатність силікагелю з молекулярно-ситовими властивостями визначена по сорбції катіонів K^+ з використанням методу потенціометричного титрування (рис.3). Більш низька іонообмінна сорбція катіонів K^+ (порівняно з мезопористим силікагелем) і ступінчастий характер кривої потенціометричного

титрування можуть бути пов'язані з катіон-ситовим ефектом і з різною доступністю гідроксильних груп, що беруть участь у взаємодії, обумовленою особливостями їх локалізації в каркасі силікагелю.

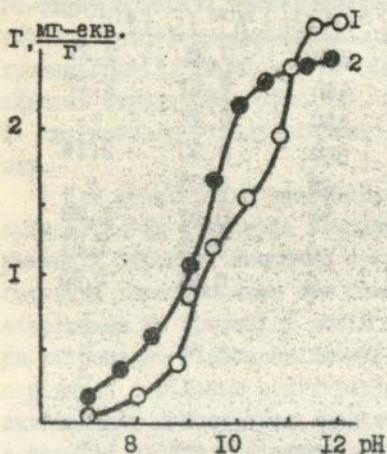


Рис. 3. Сорбція катіонів K^+ силікагелями: молекулярним ситом (1) та мезопористим (2).

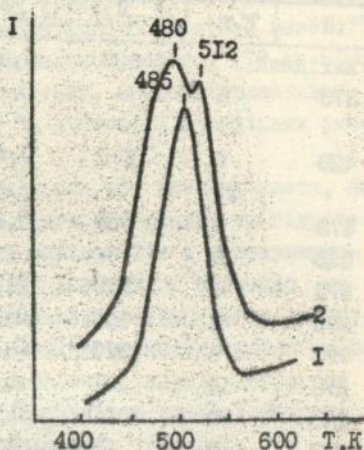


Рис. 4. Криві ПТДА для силікагелю - молекулярного сита: $T=473$ К (1) та $T=573$ К (2).

З локалізацією ОН-груп в ультрамікропорах різних розмірів може бути пов'язана також різна кислотність силанольних груп силікагелю з молекулярно-ситовими властивостями, яка виявлена з використанням методу ПТДА (рис.4): поява другого максимуму на кривій ПТДА для силікагелю, активованого при $T=573$ К, спричиняється, напевне, тим, що при цій температурі (згідно даних термографічного аналізу) починається друга стадія дегідратації, пов'язана з видаленням води з більш дрібних пор, в результаті ОН-групи, які локалізовані в цих порах, стають доступними для сорбційної взаємодії.

Про наявність в силікагелі з молекулярно-ситовими властивостями мікропор різних розмірів свідчить аналіз ізотерми адсорбції води, яка описується двочленним рівнянням Дубініна-Радушкевича теорії об'ємного заповнення мікропор.

Таким чином більш низька термічна і гідротермальна стійкість силікагелів - молекулярних сит, їх стабільність при збе-

ріганні при кімнатній температурі, висока розділова здатність по вуглеводням – компонентам природного газу, відмінності в характері дегідратації, іонообмінної сорбції катіонів і кислотності поверхневих силанольних груп обумовлені особливостями їх структура, яка утворена невеликими глобулами приблизно однакового розміру, в результаті щільної і рівномірної упаковки яких утворюються пори з діаметрами, сумірними з розмірами молекул.

Глава 5 присвячена дослідженню впливу пористої структури силікагелю і модифікування катіонами металів на властивості нанесеного Со каталізатора в синтезі вищих вуглеводнів із синтезгазу, так як отримання силікагелів з різною пористою структурою і кислотністю поверхні становить інтерес для каталітичних процесів, в яких на властивості нанесеного каталізатора впливають пориста структура і хімічні властивості поверхні носія.

Для отримання силікагелів з різною пористою структурою змінювали умови на стадіях відмивки і сушки гідрогелю, а також використовували метод термопарової і гідротермальної обробки. Були синтезовані мікро-, мезо- і макропористі силікагелі, на основі яких методом просочення були приготовані Со каталізатори і випробовані в синтезі Фішера-Тропша (табл.5).

Таблиця 5

Вплив пористої структури силікагелю на каталітичні властивості Со каталізатора

| Силікагель | | | $\Delta CO,$ % | C_5-C_{10} | | $C_{11}-C_{15}$ | |
|--------------------|--------------------------|---------------|-------------------|--------------|--|-----------------|--|
| $S_{n,m}^2/\Gamma$ | $V_{\Sigma CM}^3/\Gamma$ | d_{HM} пор. | | $S, \%$ | $Z, \frac{\Gamma \cdot \text{кг}}{\Gamma}$ | $S, \%$ | $Z, \frac{\Gamma \cdot \text{кг}}{\Gamma}$ |
| 680 | 0,25 | 1,6 | 1,6 | 0,8 | 4,1 | 0,6 | 0,3 |
| 660 | 0,40 | 2,4 | 4,8 | 1,9 | 10,0 | 0,8 | 0,7 |
| 600 | 0,98 | 6,5 | 9,1 | 15,2 | 24,0 | 3,8 | 2,7 |
| 410 | 0,81 | 8,0 | 11,3 | 24,6 | 47,4 | 6,2 | 5,5 |
| 325 | 0,79 | 9,8 | 17,3 | 35,1 | 35,6 | 10,4 | 14,1 |
| 275 | 0,80 | 13,0 | 19,8 | 65,7 | 43,9 | 10,7 | 16,8 |
| 170 | 0,79 | 18,0 | 8,0 | 45,3 | 40,0 | 6,9 | 5,3 |
| 70 | 0,86 | 50 | 5,0 | 13,6 | 22,0 | 3,2 | 1,4 |
| 20 | 0,68 | 136 | 2,0 | 15,7 | 24,0 | 3,1 | 0,8 |
| 3 | 0,68 | 907 | 1,7 | 11,5 | 18,0 | 3,0 | 0,6 |

Як видно з табл.5, найбільша активність (α_{CO}), селективність (S) і продуктивність (Z) каталізатора по вуглеводням бензиновій (C_5-C_{10}) і керосиновій ($C_{11}-C_{15}$) фракції досягаються при використанні як носії силикагелів з діаметрами пор 8-13 нм. Така залежність показників процесу від розміру пор пов'язана, очевидно, як з впливом пористої структури носія на середню дисперсність часток металу каталізатора і їх доступність для реактантів, так і з формоселективною функцією носія, яка полягає в створенні умов для протікання процесу зростання вуглеводнево-го ланцюга до певного розміру і конфігурації молекул.

Для змінювання кислотних властивостей поверхні силикагелю використовували метод іонного обміну, за допомогою якого в силикагель вводили катіони металів різної хімічної природи – як сильноосновні іони лужних і лужно-земельних металів, так і іони елементів d-ряду з незавершеною електронною оболонкою. Вихідний гідрогель і умови обміну підбирали таким чином, щоб отримати катіонообмінні форми силикагелю з оптимальною пористою структурою (d пор=8-13 нм) і вмістом катіона ≈ 1 %мас. Просоченням іонообмінних форм силикагелю були отримані Co каталізатори. Дослідження їх кислотних властивостей методом потенціометричного титрування показало, що кислотність каталізатора симпатно залежить від електронегативності модифікуючого катіона. Це знаходить пояснення з точки зору сучасних уявлень про особливості силосанового зв'язку – наявності $d_{\pi}-p_{\pi}$ -зв'язування та чутливості зв'язку до природи обмінного катіона, що компенсує заряд аніонного кисню. Заміна протона поверхневої силанольної групи катіоном металу приводить до перерозподілу електронної густини у зв'язках Si-O і до змінення їх іонності, що викликає змінення кислотних властивостей поверхні.

При дослідженні каталітичних властивостей нанесених Co каталізаторів в синтезі вищих вуглеводнів із CO і H_2 встановлена екстремальна залежність активності і селективності від електронегативності модифікуючого катіона (рис.5), яка може бути пояснена на основі механізму гідратування CO у вуглеводні на металевих каталізаторах і уявлень про єдиний реакційний центр адсорбції і активації молекули CO, згідно з якими в активації молекул-реактивів приймають участь не тільки атоми нанесеного металу, але й іони поверхні носія, які знаходяться на граничних ділянках з атомами металу, причому для утворення поверхневих

комплексів необхідна наявність на поверхні каталізатора кислотних центрів певної сили.

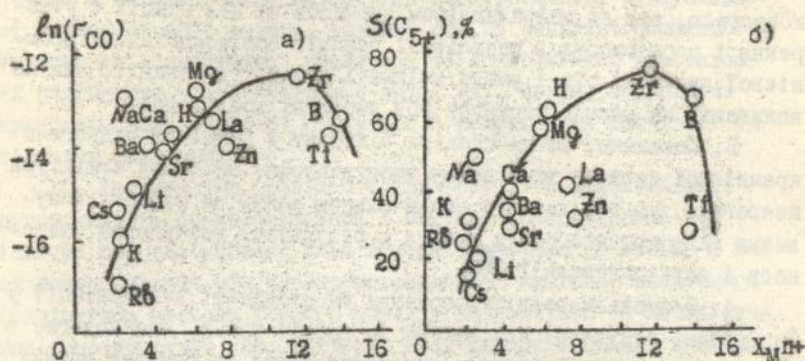


Рис.5. Залежність активності (а) та селективності (б) по вищим вуглеводням від електронегативності катіона M^{n+} $Co/SiO_2 M^{n+}$ каталізаторів.

Максимальна каталітична активність та селективність (рис.5) спостерігаються для Co каталізаторів, нанесених на силікагелі, модифіковані катіонами Zr^{4+} і Mg^{2+} . Молекулярно-масовий розподіл синтезованих на цих каталізаторах вуглеводнів в залежності від числа атомів вуглецю в молекулах показує, що на каталізаторі $Co/SiO_2 Zr^{4+}$ відбувається переважне утворення вуглеводнів бензинової (C_5-C_{10}), а на каталізаторі $Co/SiO_2 Mg^{2+}$ - керосинову ($C_{11}-C_{15}$) фракцій.

Отримані результати використані для розробки способів одержування вищих вуглеводнів із синтез-газу і свідчать про те, що регулювання пористої структури та кислотно-основних властивостей поверхні силікагелів може з успіхом використовуватися для цілей каталізу.

ВИСНОВКИ

1. Проведене систематичне дослідження впливу різних факторів на всіх стадіях синтезу на отримання силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями, розроблені способи їх синтезу та вивчені деякі властивості.

2. Встановлено, що змінення умов (рН, концентрації SiO_2 ,

температури) на стадії гелеутворення впливає на швидкість золь - гель переходу, але не позначається на пористій структурі ксерогелю, так як найважливішим процесом на цій стадії є утворення і рост глобул в результаті реакції поліконденсації кремнієвої кислоти; різні умови змінюють швидкість реакції, але не впливають на розмір частинок при переході золь в гель.

3. Показано, що на стадіях відмивки і старіння гідрогелю кремнієвої кислоти варіювання умов викликає змінення структури ксерогелю, що пов'язане з визначальною роллю на стадіях існування гелю процесу росту глобул в результаті розчинення, переносу і перекоонденсації SiO_2 .

4. З'ясована роль температури та швидкості дегідратації у формуванні структури силікагелю на стадії сушки, яка полягає в зміні швидкості процесів перекоонденсації та ступеня усадки скелета гелю.

5. Встановлено, що основними факторами, які визначають формування структури силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями, є мінімальна швидкість та тривалість процесів перекоонденсації кремнієвої кислоти, а також постійна швидкість дегідратації, які забезпечують утворення і збереження дрібних глобул полікремнієвої кислоти та їх рівномірну упаковку в процесах перетворення кремнієвої кислоти по схемі: золь \rightarrow гідрогель \rightarrow ксерогель.

6. На підставі виявлених особливостей впливу різних умов на пористу структуру силікагелю розроблені способи синтезу силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями, які відрізняються від відомих способів отримання мікропористих силікагелів проведенням гелеутворення в тонкому шарі, в широкому інтервалі рН, концентрацій SiO_2 в золі і температур, а також сушкою в умовах постійної швидкості дегідратації.

7. Визначені межі стійкості силікагелів з молекулярно-ситовими властивостями при термо- і гідротермальній обробці, показана їх стабільність при кімнатній температурі, обумовлені наявністю значного запасу вільної поверхневої енергії, так і однорідністю в розмірі та впорядкованістю в упаковці глобул.

8. Показана можливість ефективного використання силікагелів - молекулярних сит для розділення вуглеводнів - компонентів природного газу, пов'язана з наявністю пор молекулярних розмірів, що приводить до різниці в енергії адсорбції вугле-

воднів в залежності від довжини ланцюга і до більш повного їх розділення.

9. З використанням методів ІЧ-спектроскопії, програмованої термодесорбції аміаку, іонного обміну виявлені особливості структурних, сорбційних, кислотних та іонообмінних властивостей силікагель – молекулярного сита, які, певне, обумовлені характером його пористої структури і можуть бути пов'язані із стеричним фактором.

10. Встановлена залежність активності та селективності приготовленого Со катализатора в синтезі Фішера-Тропша від діаметра пор силікагелю, який використовується як носій, а також взаємозв'язок між електронегативністю катіона, введеного в силікагель методом іонного обміну, кислотністю та каталітичними властивостями катализатора, який інтерпретований з залученням механізму гідрування монооксиду вуглецю на перехідних металах та особливостей донорно-акцепторної взаємодії молекули СО і проміжних комплексів з поверхнею катализатора.

11. На підставі проведеного дослідження розроблені способи отримання із синтез-газу вищих вуглеводнів бензинової та керосинової фракцій – компонентів моторного палива на кобальтово-му катализаторі, нанесеному на силікагель, модифікований катіонами металів.

Основний зміст дисертації викладений в наступних працях:

1. Косенко Е.И., Стружко В.Л., Чертов В.М., Шамриков В.М., Малкиман В.И. Геометрическое модифицирование промышленных силикагелей // Журн. прикл. химии.- 1990.- 63, № 8.- С. 1670-1674.
2. Косенко Е.И., Стружко В.Л., Шамриков В.М., Малкиман В.И. Влияние условий старения и отмывки гидрогеля кремниевой кислоты на получение силикагеля с молекулярно-ситовыми свойствами // Журн. прикл. химии.- 1992.- 65, № 1.- С. 96-101.
3. Косенко Е.И., Стружко В.Л., Шамриков В.М., Малкиман В.И. Влияние условий гелеобразования кремниевой кислоты на получение силикагеля с молекулярно-ситовыми свойствами // Журн. прикл. химии.- 1992.- 65, № 2.- С. 311-315.
4. Павленко Н.В., Дунев Н.К., Стружко В.Л., Косенко Е.И. Влияние природы модифицирующего катиона на активность и селективность Со/SiO₂ катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂

// Теорет. и эксперим. химия.- 1992.- 28, № 3.- С. 197-201.

5. А.с. 1351878 СССР, МКИ 4 С 01 В 33/14. Способ получения силикагеля с молекулярно-ситовыми свойствами / В.Л.Стружко, В.М.Чертов, Е.И.Косенко, Г.В.Филоненко, В.М.Шамриков, В.И.Малкиман, А.В.Попов, И.Е.Неймарк.- Оpubл. 15.11.87, Бвл. № 42.

6. А.с. 1546422 СССР, МКИ 5 С 01 В 33/14. Способ получения силикагеля с молекулярно-ситовыми свойствами / Е.И.Косенко, В.Л.Стружко, В.М.Чертов, В.М.Шамриков, В.И.Малкиман.- Оpubл. 28.02.90, Бвл. № 8.

7. Способ получения углеводов керосиновой фракции (C₁₁-C₁₅) из синтез-газа / Н.В.Павленко, Н.К.Дунев, В.Л.Стружко, Е.И.Косенко / Заявка № 4904346/04 от 22.01.91, положительное решение от 5.11.91.

Е.Косенко

Підписано до друку 15.04.93. Формат 60x84 1/16. Папір офс.
Офсетний друк. Ум.друк.арк. 1,16. Тираж 100 прим. Зам. 873в.

Ордена трудового червоного прапора інститут фізичної хімії ім.
ім. Л.В. Писаржевського.

ВПН корпорації УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

AB 27.539