

## ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.5

В. С. КОМАРОВ, Н. П. ИВАНОВА, А. И. РАТЬКО

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУШКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ

Сушка гидрогелей, как показано в ряде работ [1—5], сопровождается глубокими структурными изменениями, связанными с очень большой их усадкой, повышением плотности упаковки первичных частиц, уменьшением зазоров между ними и снижением их поверхности. Иначе говоря, конечная пористая структура получаемого образца — результат действия многих факторов, направленных на существенную деформацию структуры геля, пористость которого определяется плотностью упаковки частиц, а поверхность — размером и степенью их срастания. При этом с ростом дисперсности и плотности упаковки частиц величина и доступность их поверхности уменьшаются [5]. Помимо сказанного, плотность упаковки частиц геля, а в итоге и пористость конечного продукта зависят не только от условий сушки, но и от условий получения и обработки исходного гидрогеля, т. е. определяются внутренним состоянием гидрогелей, характером и степенью агрегации частиц, механической прочностью единичного контакта между первичными частицами, величиной их гидратной оболочки, типом упаковки, диаметром исходных частиц и т. д. [6]. Таким образом, наблюдается два фактора: условие сушки и внутреннее состояние гидрогеля, выступающие в качестве факторов конечной структуры получаемых пористых тел.

Эффект действия каждого из факторов зависит друг от друга. Поэтому решение данного вопроса может быть осуществлено лишь относительно контрольного образца (эталоны), один из факторов которого зафиксирован (исходная структура). Исследование основано на адсорбционном анализе структуры образцов, полученных при различных условиях сушки (термовакuumная, термическая и сушка в ИК-свете).

Гидрогель  $\text{SiO}_2$  получали из 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при pH 7, тщательно отмывали от солей, гранулировали, после чего его высушивали при различных температурах в вакууме и на воздухе. Адсорбционно-структурные параметры образцов рассчитывали из данных изотерм сорбции паров четыреххлористого углерода. Полученные результаты представлены в таблице и на рисунке. В качестве источника инфракрасного излучения служила лампа ИЛ-ЗМ.

Известно, что скорость нагрева материала инфракрасными лучами зависит от интенсивности излучения, поглощающей способности воспринимающих тепло тел, формы их поверхности, цвета и расстояния их от источника тепла. Так, например, абсолютно черное тело поглощает все лучи, кобальт синий — 72%, хромовый зеленый — 55%, окись цинка — 16% и т. д. Учитывая это, температуру сушки гидрогелей изменяли путем приближения к ним источника излучения. Это позволило, с одной стороны, существенно раздвинуть температурную область сушки, а с другой — сопоставить структурные характеристики полученных образцов с аналогичными показателями материалов, высушенных путем внесения

гидрогеля в печь с заданной температурой и одновременного воздействия температуры и вакуума.

Различия условий сушки, характеризующиеся в основном кинетикой удаления влаги, накладывают свой отпечаток на структуру получаемых пористых тел. Особенно четко это влияние проявляется на величинах удельной поверхности, сопоставление которых показывает, что  $S_{уд}$  образцов, высушенных при ИК-излучении, выше, чем  $S_{уд}$  образцов, высушенных в печи, и заметно меньше, чем у образцов, высушенных при одновременном воздействии температуры и вакуума.

Адсорбционно-структурные характеристики образцов силикагеля, высушенных в различных условиях

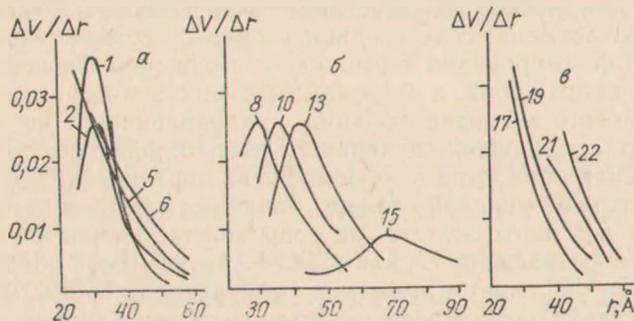
№ образцов	Температура сушки, °С	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$\frac{1}{r_{эф}} = \frac{2V_s}{S}$ , Å
1	20	209	0,485	46
<i>Сушка инфракрасным излучением</i>				
2	45	186	0,570	61
3	60	186	0,615	66
4	100	183	0,630	68
5	150	170	0,640	75
6	200	163	0,660	81
<i>Термообработка на воздухе</i>				
7	50	174	0,610	70
8	100	168	0,615	73
9	150	165	0,630	76
10	200	149	0,665	89
11	300	140	0,690	98
12	400	130	0,675	104
13	500	129	0,665	103
14	600	110	0,640	116
15	700	72	0,440	122
<i>Термовакuumная обработка</i>				
16	100	200	0,620	62
17	200	205	0,600	59
18	300	204	0,590	58
19	400	164	0,595	73
20	500	162	0,585	72
21	600	160	0,540	68
22	700	90	0,410	91

Причина данных различий, на наш взгляд, обусловлена скоростью испарения влаги с поверхности и из объема высушиваемого материала, функционально зависящей как от степени проникновения тепловой энергии в глубь материала, так и от интенсивности удаления паров воды из зоны испарения.

Действие данных факторов однотипно, хотя по результативности и механизму действия они существенно отличаются друг от друга. Так, например, при использовании инфракрасных лучей в сушильной технике зона активного поглощения их совершенно непрозрачными телами, обладающими высокой электропроводностью (металлы), ограничивается сравнительно тонким поверхностным слоем порядка нескольких межатомных расстояний. Это объясняется тем, что вторичные волны, обусловленные вынужденными колебаниями свободных электронов, возбуждаемых полем падающей волны, быстро гасятся, так как энергия их переходит в тепло. Дальнейший прогрев более глубоких слоев металла осуществляется путем теплопроводности [7].

Иная картина происходит с полупрозрачными телами, к каким следует отнести капиллярно-пористые материалы, для которых зона поглощения инфракрасных лучей может распространяться на некоторую глубину (до 5—6 мм). При этом характерно, что температура в глубине материала выше, чем на его поверхности. Наличие такого аномального прогрева капиллярно-пористых тел существенно влияет на характер внутреннего перемещения влаги и интенсивность сушки [8].

Отличительная особенность данного метода сушки состоит в том, что жидкость из зоны испарения, обладающей более высокой температурой,



Кривые распределения объема пор по радиусам для образцов силкагеля, полученных при различных условиях сушки: *a* — инфракрасное излучение, *б* — термообработка на воздухе, *в* — термовакуумная обработка. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

движется к поверхности зерна материала, имеющей меньшую температуру, в то время как при обычной сушке пористых тел пар от менее нагретых частей капилляра зоны испарения движется к более нагретым, т. е. к поверхности тела, имеющей более высокую температуру. Эти отличия имеют существенное значение и накладывают свой отпечаток на пористую структуру получаемых адсорбентов (катализаторов). Так, вследствие удаления жидкости в процессе сушки размер и объем геля уменьшаются, т. е. происходит его усадка. При этом усадка поверхностных слоев материала вследствие более высокой их температуры несколько выше внутренних, но меньше той усадки, которая должна была соответствовать удаленной из них влаге. Причина этого обусловлена тем, что сжатие поверхностных слоев препятствуют внутренние слои, влагосодержание которых больше, чем поверхностных, т. е. между влагосодержанием внутренних слоев и степенью усадки материала наблюдается функциональная зависимость: с увеличением перепада влагосодержания между внутренними и поверхностными слоями увеличивается и разница между действительной и возможной усадками. На основании многочисленных опытов по сушке разнообразных материалов установлено, что объем материала является линейной функцией влагосодержания [9]

$$V = V_0(1 + \beta \bar{u}),$$

где  $V$  — объем тела при среднем влагосодержании  $\bar{u}$ ;  $\beta$  — коэффициент объемной усадки (величина безразмерная), равный отношению уменьшению объема при изменении влагосодержания 1 кг/кг;  $V_0$  — объем абсолютно сухого тела для материалов, имеющих усадку на протяжении всего периода сушки.

Таким образом, условия сушки, связанные с интенсивностью прогрева материала, скоростью отвода влаги из зоны испарения, существенно влияют на структурные параметры получаемых образцов. Например, при сушке инфракрасными лучами вследствие интенсивного прогрева внутренних слоев вещества так же, как и при термовакуумной сушке, удельные поверхности образцов заметно выше, чем у образцов, подвергнутых обычной термической сушке.

Причин здесь несколько, и основная из них состоит в растрескивании материала (локальное разрушение) вследствие развития в его структуре объемно-напряженного состояния, связанного со сверхусадкой, обусловленной неравномерным распределением влагосодержания и температуры внутри высушиваемого тела. Трещинообразование — результат наличия значительных перепадов полей влагосодержания и температуры.

В случае обычной термической сушки, продолжительность которой, как показали кинетические исследования, по сравнению с термовакуумной сушкой или сушкой под действием инфракрасных лучей значительно растянута во времени. Это, с одной стороны, создает благоприятные условия для формирования термодинамически равновесной структуры с минимумом напряжений, а с другой — существенно увеличивает вклад гидротермального модифицирования, направленного на образование крупных пор и сокращение величины удельной поверхности [10].

Термическая обработка воздушно-сухих образцов  $\text{SiO}_2$ , т. е. образцов с предварительной усадкой объема, наличием уплотненного поверхностного слоя и жесткого скелета, не сопровождается ростом сорбционной емкости, но и уменьшение ее, как и величины удельной поверхности, происходит очень медленно и лишь при температурах 600 и 700 °C [11, 12].

Особенностью рассмотренных методов сушки гидрогеля двуокиси кремния, не подверженного в изученном интервале температур фазовым превращениям, является то, что переход гель —  $\text{SiO}_2$  происходит с различными скоростями, отличается по механизму структурообразования и конечным параметрам структуры. При этом метод термовакуумной сушки как наиболее интенсивный способствует развитию величины удельной поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Преимущественное действие того или иного фактора в процессах сушки определяет их особенности и результативность, а главное — структуру получаемых адсорбентов. Так, из анализа данных таблицы видно, что величины сорбционной емкости и средних эффективных радиусов пор наибольшие у термовысушенных образцов, в формировании структур которых гидротермальные процессы играют главенствующую роль. Напротив, быстротечность термовакуумной сушки существенно снижает действие гидротермального старения и выдвигает на первый план локальные разрушения структуры, увеличивающие удельную поверхность образцов и в меньшей степени их сорбционный объем. Не исключено, что при сушке инфракрасными лучами в формировании образцов одновременно принимают участие как процессы гидротермального модифицирования, так и локального разрушения ее напряженных участков. Свидетельством тому — величины удельных поверхностей, которые по своим размерам больше, чем у образцов, полученных термической сушкой гидрогеля, и меньше  $S_{\text{уд}}$  образцов термовакуумной сушки.

Общим и характерным для всех изученных методов сушки гидрогелей при повышенных температурах является увеличение сорбционной емкости силикагелей [13]. В случае ксерогелей подобной картины, как правило, не наблюдается; однако в мелкопористых силикагелях, прокаленных при 300—350 °C, сорбционная емкость вследствие удаления влаги из тонких пор и освобождения их для молекул адсорбата может несколько увеличиться [14]. При этом следует отметить, что с ростом температуры сушки силикагеля происходят изменения характера его пористости: уменьшается доля мелких пор и увеличивается доля более крупных пор. Подтверждением тому — симбатная зависимость между средним эффективным радиусом пор образцов  $\text{SiO}_2$  и температурой их сушки (таблица), а также смещение максимумов на кривых распределения объема пор по радиусам в область, характерную для адсорбентов с более крупнопористой структурой (рисунок).

В заключение отметим, что изученные методы сушки гидрогелей  $\text{SiO}_2$  при повышенных температурах способствуют увеличению сорбционной

емкости получаемых образцов. При этом в зависимости от интенсивности процесса сушки, условий его проведения и источника тепловой энергии можно в определенных пределах варьировать структурные параметры силикагелей.

### Summary

The effect of different drying methods (thermal vacuum and heat treatments, IR-radiation drying) on adsorption-structural silica gel parameters has been studied.

It has been shown that depending on the conditions and rate of a drying process and on a thermal energy source it is possible to vary structural parameters of the silica gels obtained within a definite range.

### Литература

1. Иег R. К.— Surface and Colloid Sci., 1973, vol. 6, p. 1—7.
2. Оккерсе К.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М.: Мир, 1973, с. 233—257.
3. Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др.— Кол. ж., 1977, т. 39, вып. 1, с. 207—212.
4. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, вып. 2, с. 480—487.
5. Карнаухов А. П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел: Автореф. докт. дис.— Новосибирск, 1972.— 47 с.
6. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства.— Мн.: Наука и техника, 1977.— 248 с.
7. Летавет А. А.— В сб.: XII Всесоюзный съезд гигиенистов, эпидемиологов, микробиологов и инфекционистов. М.: Госмедиздат, 1949, т. 1, с. 185—189.
8. Лебедев П. Д. Сушка инфракрасными лучами.— М.—Л.: Госэнергоиздат, 1955.— 232 с.
9. Лыков А. В. Теория сушки.— М.: Энергия, 1968.— 471 с.
10. Комаров В. С., Дубницкая И. Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов.— Мн.: Наука и техника, 1981.— 336 с.
11. Дзисько В. А., Вишневская А. А., Чесалова В. С.— ЖФХ, 1950, т. 24, вып. 12, с. 1416—1419.
12. Боресков Г. К., Борисова М. С., Дзисько В. А. и др.— ДАН СССР, 1948, т. 62, № 5, с. 649—652.
13. Комаров В. С., Иванова Н. П., Ратько А. И.— Весті АН БССР, Сер. хім. навук, 1984, № 2, с. 15—19.
14. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель: его получение, свойства и применение.— Киев: Наукова думка, 1973.— 200 с.

*Институт общей и неорганической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
13.06.84*

*УДК 541.128:661.183.6:547.533*

*Н. С. КОЗЛОВ, М. Ф. РУСАК, Л. А. КУПЧА, Г. А. ЖИЖЕНКО*

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ТОЛУОЛА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ УЛЬТРАСТАБИЛЬНОМ ЦЕОЛИТЕ

Исследование превращения толуола на цеолитных катализаторах представляется в настоящее время необходимым прежде всего с точки зрения увеличения производства бензола и ксилолов, потребность в которых ежегодно возрастает. В этой связи существенное внимание уделяется катализаторам на основе фожазита [1], морденита [2], цеолита типа L [3]. Декатионированный цеолит типа Y проявляет высокую начальную активность в реакции диспропорционирования толуола, но, к сожалению, он быстро дезактивируется. Для повышения стабильности катализатора необходимо удалять из системы продукты конденсации, являющиеся предшественниками кокса. Это достигается введением в цеолит металлов, способных осуществить гидрирующе-дегидрирующую