

нала ЭПР III от ионов Cu^{2+} в водном растворе CuSO_4 , находящихся в фазе ионита и образовавшихся в результате обмена R_2Cu^{2+} и H_2SO_4 . Максимального значения этот сигнал достигает при ~ 3 мин обмена в смоле КБ-2 \times 2,8 и при ~ 4 мин в смоле КБ-4П-2. Затем он уменьшается до нуля. Наблюдаемый в спектре ЭПР смолы КБ-4П-2 сигнал I в ходе десорбции также уменьшается до нуля. Промывка образцов водой в течение 1 мин полностью удаляет из смол ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и в спектрах ЭПР отсутствуют сигналы III. Таким образом, детальное изучение кинетики сорбции и десорбции ионов меди на смолах КБ-2 \times 2,8 и

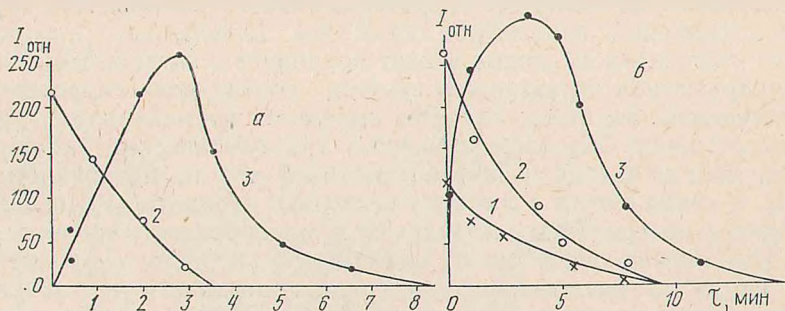


Рис. 3. Десорбция ионов меди в реакции обмена $\text{R}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Обозначения см. на рис. 2; 3 — сигнал III

КБ-4П-2 методом ЭПР позволяет проследить за качественными изменениями состояния парамагнитного иона в ходе обмена и дает наглядную картину механизма происходящих процессов.

Summary

ESR absorption in the process of sorption and desorption of copper ions on carboxylic resins КБ-2 \times 2,8 and КБ-4П-2 has been studied. It has been shown that the ESR method makes it possible to trace the valency and coordinate state of a paramagnetic ion in the ion-exchange reaction.

Литература

1. Бойд О. Е., Адамсон А. В., Майерс Л. С. Сб. «Хроматографический метод разделения ионов». М., 1949, стр. 333.
2. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973.
4. Козлов Н. С., Дмитриева Л. П., Козляк М. И. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, № 4, 14, 1975.
5. Вишневская Г. П., Сафин Р. Ж., Козырев Б. М., Липунов И. Н., Казанцев Е. И. ДАН СССР, 219, № 2, 371, 1974.
6. Хазель М. Ю., Кузьминых В. А., Шамрицкая И. П., Мелешко В. П. ЖПХ, 51, № 4, 797, 1978.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола,
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
28.08.78

УДК 541.183.5

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СТАРЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАГЕЛЕЙ

В работах [1, 2] нами было отмечено, что гидротермальное модифицирование пористой структуры адсорбентов и катализаторов, содержа-

щих два и более компонента, сильно усложняется влиянием последних друг на друга. При этом можно отметить следующие случаи:

- 1) компоненты смеси в процессе гидротермальной обработки не претерпевают фазовых переходов;
- 2) один из компонентов смеси изменяет свое фазовое состояние;
- 3) два компонента претерпевают фазовые превращения;
- 4) компоненты смеси взаимодействуют между собой с образованием нового соединения.

Указанные случаи не исчерпывают всего многообразия факторов, воздействующих на кинетику гидротермального процесса, его характер и степень изменения параметров структуры получаемых адсорбентов. Действие указанных факторов может приводить к экстремальным изменениям параметров структуры и свойств поверхности гидротермально обрабатываемых пористых тел. Это вытекает из механизма гидротермального старения, сопровождающегося гидролитическим растворением вещества мелких частиц и переконденсацией его на поверхности более крупных. В связи с этим возможны несколько вариантов модифицирования природы поверхности синтезируемых адсорбентов и катализаторов:

- 1) оба компонента смеси имеют одинаковую скорость гидролитического растворения и конденсации — природа поверхности не изменяется;
- 2) один из компонентов смеси растворяется лучше другого — поверхность гидротермально модифицированного образца приобретает свойства хорошо растворимого компонента;
- 3) при образовании химического соединения, растворяющегося лучше, чем индивидуальные компоненты, — природа поверхности имеет свойства этого соединения.

Рассмотренные случаи справедливы при условии, когда дисперсность компонентов смеси и образуемого ими соединения имеет одно и то же значение. Если дисперсность компонентов в смеси различна, то поверхность гидротермально модифицированного адсорбента (при условии одинаковой растворимости компонентов) приобретет свойства более дисперсного компонента. Не исключено, что даже трудно растворимый компонент смеси, находясь в мелкодисперсном состоянии, может растворяться лучше, чем более легко растворимый компонент, но имеющий частицы более крупных размеров и т. д.

Мы изучили гидротермальное старение смеси соосажденных гидроксидов алюминия и кремния, образующих, как известно, химическое соединение алюмосиликатной структуры, которое по своим свойствам резко отличается от свойств исходных компонентов. При этом следует заметить, что в зависимости от химического состава данная бинарная смесь гидроксидов будет иметь различный компонентный состав. Так, например, до 20% содержания Al_2O_3 образец будет состоять из алюмосиликата и двуокиси кремния, при 25—30% Al_2O_3 — почти из чистого алюмосиликата, при более высоком содержании Al_2O_3 — из алюмосиликата и Al_2O_3 . Не исключено, что в интервале указанных концентраций состав исследуемой смеси может содержать окись алюминия, алюмосиликат и двуокись кремния.

Сложный состав данной системы как по содержанию компонентов, свойствам их поверхности [3], так и по адсорбционно-структурным параметрам [4] резко отличается от аналогичных показателей индивидуальных компонентов (рис. 1, а). Так, например, с ростом содержания в смеси Al_2O_3 сорбционная емкость получаемых образцов уменьшается, а при составе 25—30% Al_2O_3 и 75—70% SiO_2 проходит через минимум, после чего увеличивается.

Причина такого поведения исследуемой смеси состоит в том, что до минимума ее сорбционная емкость является суммарной величиной, состоящей из величины сорбции свободной SiO_2 и алюмосиликата. В области минимума сорбционной емкости состав образца представлен глав-

ным образом алюмосиликатом, который по составу и свойствам очень близок к глинистому минералу монтмориллониту. Правее минимума, т. е. по мере убывания в смеси содержания алюмосиликата и увеличения содержания Al_2O_3 , величина сорбции образца определяется вкладом каждого компонента.

В связи с этим интересно было проследить изменение сорбционных и других параметров структуры образцов данной системы в зависимости от температуры прокаливания и гидротермальной обработки. Изучение этих вопросов имеет не только научное, но большое практическое значе-

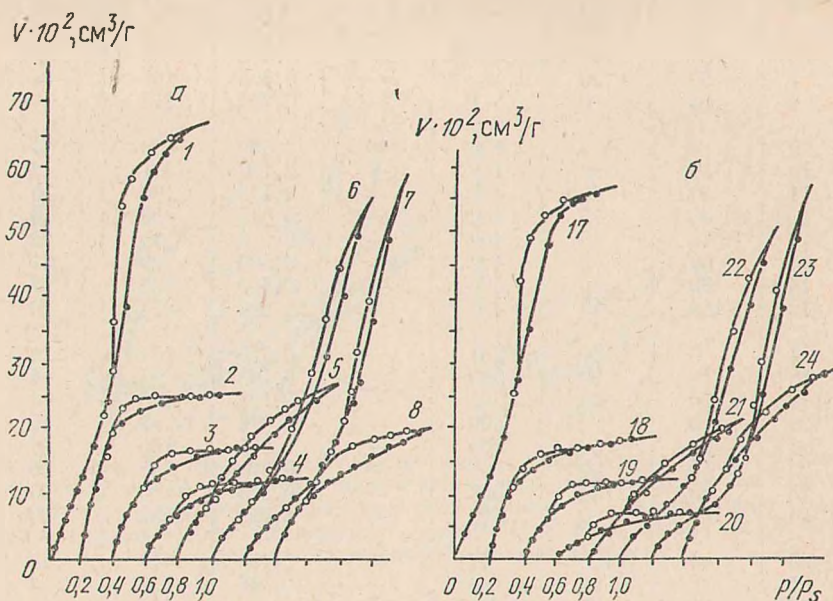


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров CCl_4 на образцах индивидуальных и соосажденных гидрооксидов алюминия и кремния: а — исходные образцы, б — образцы, прокаленные при $500^\circ C$. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице

ние, так как алюмосиликаты в настоящее время широко используются в качестве катализаторов крекинга. Имеющиеся в литературе сведения по данному вопросу недостаточны, так как они получены на образцах различного состава и различной пористости, что не позволяет глубоко проанализировать причины, обуславливающие изменения их структуры, и сопоставить результаты термической и гидротермальной обработок. Образцы для исследования получены по методике [5] путем совместного осаждения гидрогелей из 2%-ных растворов силиката натрия и сернокислого алюминия. Полученные ксерогели обработаны гидротермально при $150^\circ C$ в течение 5 ч. Термообработка проводилась при $400-700^\circ C$ в течение 3 ч.

Сорбционные характеристики исходных, термически и гидротермально обработанных образцов определены из изотерм сорбции паров CCl_4 в вакуумной установке с кварцевыми весами (рис. 1, 2, таблица).

Анализ данных рисунков и таблицы показывает, что по мере повышения температуры термической обработки величина сорбционной емкости монотонно падает и лишь в термически обработанной окиси алюминия увеличивается.

Аналогичная закономерность наблюдается и при изменении удельной поверхности. При этом следует заметить, что с ростом содержания в образце окиси алюминия до 30% параметры его структуры заметно падают. Причина этого состоит в том, что двуокись кремния и образцы,

Адсорбционно-структурные характеристики изученных образцов

№ п.п.	Соотношение компонентов в образцах, вес. %		Температура, °С		V_s , см ³ /г	S , м ² /г	$r_{\text{эф}} = \frac{2V_s}{S \cdot \Delta}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	прокаливания	гидротермальной обработки			
1	0	100	—	—	0,670	530	25
2	10	90	—	—	0,255	421	12
3	20	80	—	—	0,175	232	15
4	30	70	—	—	0,125	181	14
5	40	60	—	—	0,270	209	26
6	60	40	—	—	0,560	189	59
7	80	20	—	—	0,605	167	73
8	100	0	—	—	0,205	213	19
9	0	100	400	—	0,600	509	24
10	10	90	400	—	0,180	311	12
11	20	80	400	—	0,130	196	13
12	30	70	400	—	0,080	99	16
13	40	60	400	—	0,250	225	22
14	60	40	400	—	0,580	229	51
15	80	20	400	—	0,600	130	92
16	100	0	400	—	0,290	223	26
17	0	100	500	—	0,570	474	24
18	10	90	500	—	0,185	265	14
19	20	80	500	—	0,125	175	14
20	30	70	500	—	0,070	95	15
21	40	60	500	—	0,215	163	26
22	60	40	500	—	0,520	158	66
23	80	20	500	—	0,575	123	93
24	100	0	500	—	0,295	232	25
25	0	100	700	—	0,400	448	18
26	10	90	700	—	0,145	222	13
27	20	80	700	—	0,105	151	14
28	30	70	700	—	0,050	55	18
29	40	60	700	—	0,205	132	31
30	60	40	700	—	0,500	142	70
31	80	20	700	—	0,550	96	115
32	100	0	700	—	0,315	137	46
33	0	100	—	150	0,270	32	169
34	10	90	—	150	0,260	219	24
35	20	80	—	150	0,190	104	36
36	30	70	—	150	0,053	15	71
37	40	60	—	150	0,260	60	87
38	60	40	—	150	0,590	154	77
39	80	20	—	150	0,620	162	77
40	100	0	—	150	0,250	188	27
41	0	100	500	150	0,095	23	83
42	10	90	500	150	0,130	190	14
43	20	80	500	150	0,015	12	25
44	30	70	500	150	0,019	13	29
45	40	60	500	150	0,175	61	57
46	60	40	500	150	0,440	82	107
47	80	20	500	150	0,470	166	57
48	100	0	500	150	0,240	296	16

обогащенные ею, а также алюмосиликат, как показано в ряде работ [6—10], при повышении температуры прокаливания спекаются, в то время как изменение структуры Al₂O₃ вследствие фазовых переходов сопровождается увеличением сорбционной емкости. Удельная поверхность при этом вплоть до 700 °С практически постоянна. Иначе говоря, степень изменения емкости поглощения и удельной поверхности исследу-

дуремых образцов является функцией их состава. Так, например, относительный процент падения сорбционной емкости и удельной поверхности наибольший у образца, содержащего 30% Al_2O_3 (рис. 3, кривые 1—3). Это свидетельствует о том, что алюмосиликат—термически менее устойчивое соединение, чем исходные компоненты. Наоборот, образцы, состав которых обогащен Al_2O_3 , по величине сорбции приближаются к емкости поглощения исходного образца.

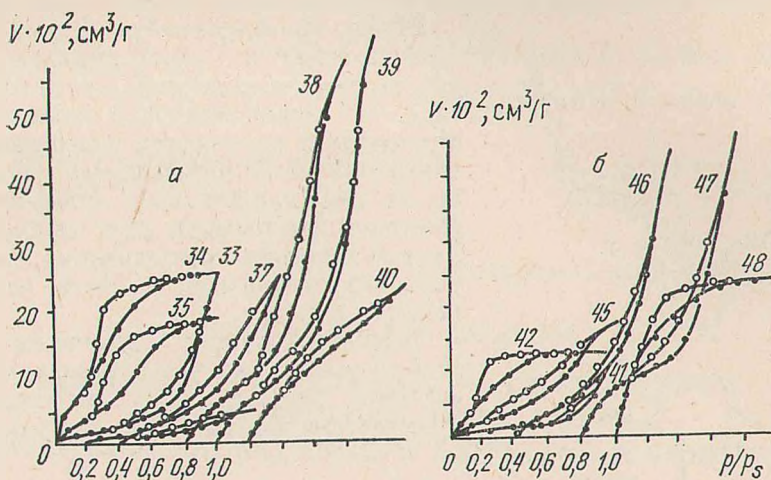


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров CCl_4 на образцах индивидуальных и соосажденных гидроокисей алюминия и кремния, обработанных гидротермально при 150°C в течение 5 ч: а — обработке подвергались непрокаленные образцы; б — гидротермально обработаны образцы, предварительно прокаленные при 500°C . Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице

Несколько иная картина наблюдается при гидротермальном старении исходных и термически обработанных образцов при 500°C (таблица). Отличие состоит как в глубине, так и характере отклонений параметров их структуры.

Гидротермальная обработка исходных образцов, как видно из таблицы и рис. 2, а (кривая 33), сопровождается резким падением величин сорбции SiO_2 , которая вследствие протекания гидролитической реакции, сопровождающейся разрывом силоксановых связей и переконденсацией вещества, подвержена глубоким структурным изменениям при сравнительно низкой температуре. Аналогичная картина наблюдается и для образца, содержащего 30% Al_2O_3 , структура которого вследствие изоморфного замещения тетраэдрического кремния трехвалентным алюминием нарушена и легко поддается гидротермальному модифицированию. Остальные образцы, содержащие меньшие и большие количества Al_2O_3 , практически не изменяют свою сорбционную емкость, так как механизм растворения и переконденсации массы мелких частиц на поверхности более крупных не затрагивает их пространственного расположения, т. е. скелет образца остается прежним, происходит лишь некоторое внутреннее изменение, связанное с ростом отдельных элементов структуры. Все это, как было показано в ряде работ [11—13], сопровождается уменьшением величины удельной поверхности гидротермально модифицированных образцов и увеличением их среднего эффективного радиуса пор (таблица). Характер данных изменений внешне отражается на форме изотерм сорбции (рис. 2, а), которые в отличие от изотерм исходных образцов обладают сравнительно низкой сорбционной емкостью в области $p/p_s < 0,3$ и большинство их из выпуклой формы переходит в S-образную.

Более значительные изменения структуры при гидротермальной обработке наблюдаются у алюмосиликатных образцов, предварительно прокаленных при 500 °С (рис. 2, б, рис. 3, кривая 5). Причина этих изменений, по-видимому, обусловлена более плотной упаковкой частиц структуры и наличием ультрамикроскопических трещин, способствующих скорости протекания гидролитической реакции, ускоряющих массоперенос вещества и конденсацию его на участках поверхности с отрицательной кривизной, а также на поверхности более крупных частиц.

Итак, проведенные исследования по термическому и гидротермальному старению алюмосиликатной системы показали, что закономерности изменения ее структурных параметров тесно связаны с внутренним состоянием компонентов смеси, их индивидуальными особенностями, влиянием компонентов друг на друга, наличием химического соединения, свойства которого отличны от свойств исходных веществ и т. д.

Помимо общих закономерностей, свойственных данной алюмосиликатной системе, вскрыт очень интересный и практически важный факт, указывающий

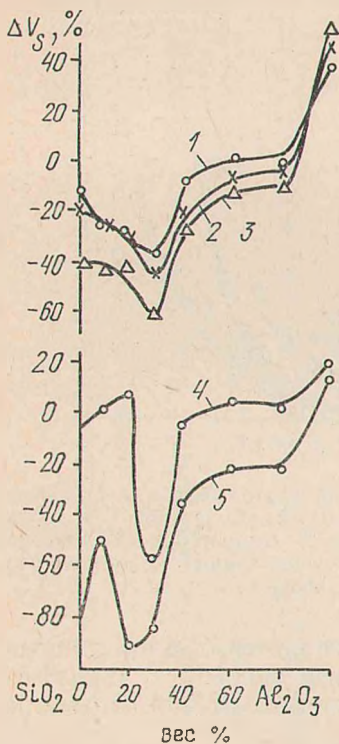


Рис. 3. Относительное изменение сорбционного объема пор образцов соосажденных гидроокисей алюминия и кремния в зависимости от их состава и условий обработки: 1, 2, 3 — образцы прокалены при 400, 500 и 700 °С соответственно; 4 — образцы гидротермально обработаны при 150 °С; 5 — образцы прокалены при 500 °С и обработаны гидротермально при 150 °С

на аномальный характер изменения структуры образцов, содержащих 30% Al_2O_3 .

Из литературы [3] известно, что алюмосиликатные катализаторы крекинга данного состава обладают наибольшей протонной кислотностью поверхности и абсолютной каталитической активностью. Поэтому для успешного использования катализаторов указанного состава необходимо разработать методы, способствующие развитию структуры в процессе их получения и стабилизирующие структуру при термической и гидротермальной обработке.

Summary

The effect of thermal and hydrothermal treatment on the structure of aluminium and silicon hydroxides, co-precipitated with different component ratios, has been studied.

It is shown that the regularities of variation of structural parameters of the modified samples are closely connected with the internal state of mixed components, their individual specific features, mutual influence of the components on each other and with the presence of a chemical compound.

Литература

1. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Весті АН БССР, сер. хім. наук, № 4, 22, 1978.
2. Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. ДАН БССР, 22, № 9, 817, 1978.
3. Комаров В. С., Степанова Е. А. Весті АН БССР, сер. хім. наук, № 4, 33, 1973.

4. Комаров В. С., Степанова Е. А. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 6, 5, 1973.
5. Степанова Е. А. Автореф. канд. дис. Минск, 1973.
6. Van Nordstand R. A., Preger W. E., Ries H. E. J. Phys. Coll. Chem., 55, 621, 1951.
7. Рис Г. Е. Катализ. Катализаторы органических реакций. М., 1955, стр. 37.
8. Акшинская Н. В., Байгубекова Т. А., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Кол. ж., 28, 164, 1966.
9. Киселев А. В., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С. ЖФХ, 30, № 10, 2149, 1956.
10. Киселев А. В., Никитин Ю. С. Кинетика и катализ, 4, 648, 1963.
11. Чертов В. М. Автореф. докт. дис. Киев, 1975.
12. Комаров В. С., Ратько А. И., Дубницкая И. Б. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 9, 1974.
13. Комаров В. С., Ратько А. И., Дубницкая И. Б. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 6, 36, 1974.

*Институт общей и неорганической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
26.09.78*

УДК 541.182.644 : 661.183.7+54-148 : 532.13

В. С. КОМАРОВ, Т. Ф. КУЗНЕЦОВА

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И СПИРТОВ

Осаждение гидроокисей из растворов солей представляет собой важную стадию в приготовлении адсорбентов, катализаторов и их носителей. В работе [1] мы показали, что изменение коллоидно-химических условий в растворе с помощью ПАВ и добавок углеводородов сопровождается изменением структурных характеристик конечного продукта. Не исключено, что, меняя природу солюбилизатора, длину и разветвленность его углеводородного радикала, можно в широком диапазоне воздействовать на пористую структуру получаемых адсорбентов и катализаторов. В связи с этим нами изучено действие мицеллизованного анионо-активного ПАВ в смеси с нормальными первичными спиртами $C_nH_{2n+2}O$ ($n=6, 8, 10, 16$) на формирование структуры силикагелей. Отметим, что эффективность структурирующего действия индивидуальных анионных ПАВ по отношению к кремнекислоте не высока [2].

Для исследования силиказоли готовили при комнатной температуре нейтрализацией 2н. водных растворов силиката натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (кремнеземистый модуль 1), содержащих 0,3 мас.% додецилсульфата натрия*) и небольшие количества спиртов. Отмеренное количество 2н. серной кислоты по каплям на протяжении 20 мин добавляли к раствору соли до pH 5,7—6,0. Растворы додецилсульфата натрия предварительно насыщали спиртами при интенсивном перемешивании с постоянной скоростью в течение 2,5 ч. Полученные образцы, не отмытые от солей, сушили в течение 3 сут при комнатной температуре, затем в течение 2 ч в вакуумном сушильном шкафу (10^{-3} мм рт. ст.) при $140^\circ C$. После этого их отмывали от солей до полного исчезновения в промывных водах ионов SO_4^{2-} , затем сушили и прокаливали 2 ч при $500^\circ C$.

Адсорбционно-структурные характеристики силикагелей оценивали из изотерм адсорбции — десорбции паров CCl_4 , снятых при $25^\circ C$ на образцах, предварительно вакуумированных в течение 3 ч при $180^\circ C$ (рис. 1). Кинематическую вязкость исходных растворов силиката натрия, а также растворов с добавками ПАВ и солюбилизованными в нем нор-

*) ККМ $C_{12}H_{25}SO_4Na=8,27$ ммоль/л [3].