

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. Н. Мурашкевич, В. В. Печковский, Н. И. Воробьев,
А. А. Меженцев, Л. С. Стругач

Ранее выполненные исследования взаимодействия в системе SiO_2 — P_2O_5 — H_2O [1-9] посвящены изучению состава и свойств образующихся силикофосфатов, причем сведения об условиях получения фаз стехиометрического или переменного состава носят зачастую противоречивый характер [3, 4]. Экспериментальные данные относительно кинетических закономерностей практически отсутствуют. В то же время все возрастающий интерес к соединениям, включающим кремний и фосфор, как компонентам многоцелевого назначения требует более детального исследования механизма взаимодействия соединений кремния и фосфора в различных средах, изучения кинетики процесса с тем, чтобы сознательно решать задачи его интенсификации.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики взаимодействия аморфного диоксида кремния с раствором фосфорной кислоты.

Объектами исследования являлись: аморфный мелкопористый диоксид кремния с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$ фракций 50—300 и 500—1000 мкм, содержащий (мас %): SiO_2 — 96.1, H_2O — 3.9; аэросил с удельной поверхностью $220 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 0.005—0.015 мкм; белая сажа БС-120 с размером частиц 0.019—0.027 мкм, содержащая (мас %): SiO_2 — 88.5, H_2O — 5.7 (потери при прокаливании при 1100° — 4.4); ортофосфорная кислота состава (мас %): P_2O_5 — 63.8, H_2O — 36.1; полифосфорная кислота, полученная согласно работе [1] и содержащая (мас %): P_3O_{10} — 76.29, P_2O_5 в ортоформе — 43.45, H_2O — 23.71.

Кинетику кристаллизации исследовали путем контроля накопления кристаллических фаз методом количественного рентгенофазового анализа [10], а скорость взаимодействия оценивали химически путем определения содержания P_2O_5 в водорастворимой форме (P_2O_5 н/р) в пробах во времени [11]. По полученным данным рассчитывали степени конверсии исходных компонентов. Для проверки вероятности протекания гидролиза образующихся силикофосфатных соединений в воде готовили параллельно водные и ацетоновые вытяжки P_2O_5 , причем для этих целей использовали тщательно высушенный очищенный ацетон. Исследовали поведение образующихся соединений в воде и растворе HCl во времени. Установлено, что степень гидролиза силикофосфатов в H_2O и 1 н. растворе HCl в течение 24 ч не превышает 4 %. Регистрацию содержания кристаллических фаз в системе осуществляли с использованием калибровочной кривой, полученной на основе эталонных смесей (рис. 1). Эталонные смеси представляли собой комбинации эталонных образцов известных кристаллических фаз и исходных реагентов. Эталонные образцы орто- и пирофосфата кремния синтезированы согласно работам [3, 4] и идентифицированы химическим и рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного медного излучения.

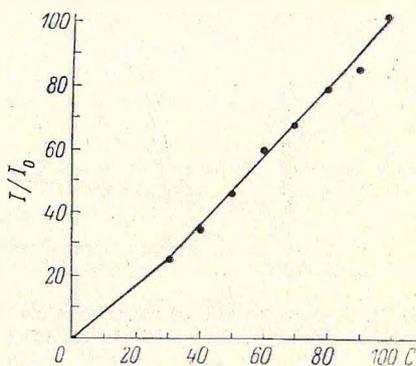


Рис. 1. Калибровочная зависимость относительной интенсивности I/I_0 (%) рентгеновского рефлекса (113) $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ от концентрации C (%) для эталонных смесей в системе SiO_2 — P_2O_5 — H_2O .

Методика эксперимента состояла в следующем: усредненную смесь исходных реагентов помещали в несколько корундовых тиглей. Термообработку смеси осуществляли в муфельной печи в неподвижном слое, градиент температуры в рабочей зоне печи составлял 5—7°. По достижении заданной температуры в рабочую зону печи помещали необходимое количество тиглей с пробами и через определенные промежутки времени тигли поочередно извлекали, содержимое усредняли растиранием и анализировали вышеописанными методами. Температуру варьировали в интервале 200—400°, продолжительность эксперимента составляла 7—12 ч, мольное соотношение исходных реагентов $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1—3$. При использовании в качестве кремнеземсодержащего компонента аэросила или белой сажи для получения однородной смеси их с H_3PO_4 вводили дополнительное количество воды или ацетона. В последнем случае смесь выдерживали пред-

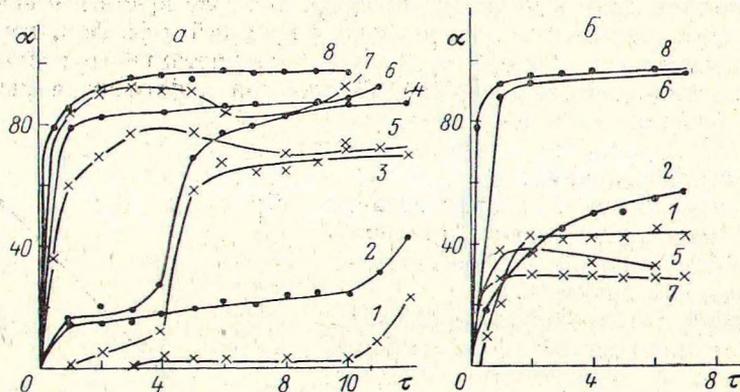
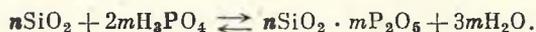


Рис. 2. Кинетические зависимости степеней конверсии α (%) диоксида кремния фракций 50—300 (а) и 500—1000 мкм (б) с фосфорной кислотой при различных температурах.

τ — время (ч); то же для рис. 3, 4.
1, 3, 5, 7 — $\alpha_{кр}$; 2, 4, 6, 8 — $\alpha_{в/р}$; то же для рис. 4.
Температура (°C): 1, 2 — 200; 3, 4 — 250; 5, 6 — 300; 7, 8 — 400.

варительно при 40—50° до полного или почти полного удаления ацетона. Таким путем удавалось получить равномерную смесь исходных реагентов без дополнительной гидратации силикофосфатной системы.

На рис. 2 приведены зависимости изменения количества кристаллической фазы $\alpha_{кр}$ и степени конверсии фосфорсодержащего компонента $\alpha_{в/р}$ во времени при различных температурах для диоксида кремния фракций 50—300 и 500—1000 мкм. Для обеих фракций очевидна зависимость скорости взаимодействия от температуры, причем при 200—250° и 300—400° лимитирующие стадии, вероятнее всего, различны. Химизм взаимодействия диоксида кремния с фосфорной кислотой упрощенно можно описать следующим уравнением:



Нельзя не учитывать, что при термообработке в силикофосфатной системе протекает параллельно или последовательно ряд процессов: гидратация исходных реагентов и полимеризация фосфорной кислоты, диффузия H_3PO_4 к поверхности частиц диоксида кремния, непосредственно реакция взаимодействия и последующая кристаллизация образовавшегося силикофосфата, внутренняя диффузия исходных реагентов и продуктов реакции через пленку кристаллических или аморфных фосфатов кремния. Следует отметить, что единственной кристаллической фазой, обнаруженной в исследованном интервале влияющих факторов, был ортофосфат кремния. Как видно из рис. 2, а, степени превращения исходных реагентов $\alpha_{кр}$ и $\alpha_{в/р}$ при 300—400° близки, при 200—250° эти величины изменя-

ются во времени симбатно, однако более заметно различие в скоростях взаимодействия и кристаллизации. Наиболее очевидна эта тенденция в случае диоксида кремния фракции 500—1000 мкм (рис. 2, б) при 300—400°, что свидетельствует о значительном влиянии внутренней диффузии на кинетику процесса кристаллизации силикофосфата. Кинетические кривые (рис. 3, а), полученные при различных мольных отношениях исходных реагентов и температуре 300°, характерны также для процессов, лимитируемых диффузионными факторами. Для оценки влияния анионного со-

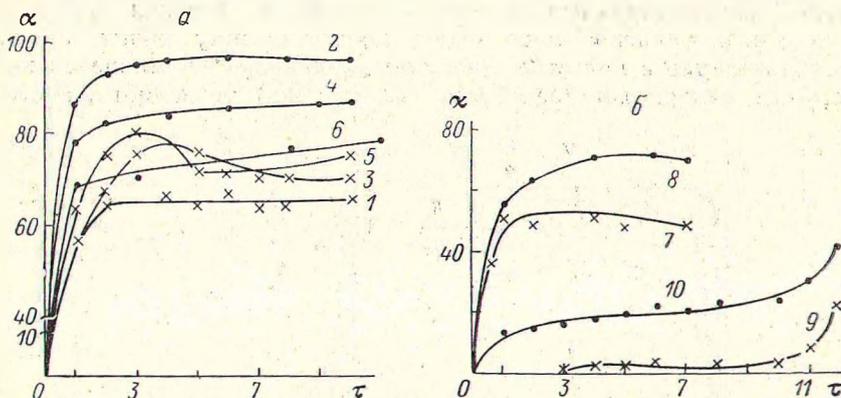


Рис. 3. Кинетические зависимости степеней конверсии α (%) диоксида кремния с фосфорной кислотой при различных мольных отношениях исходных реагентов при 300° (а), разным анионном составе фосфорной кислоты при 200° (б).

1, 3, 5, 7, 9 — $\alpha_{\text{кр}}$; 2, 4, 6, 8, 10 — $\alpha_{\text{в/р}}$.

а — мольное отношение исходных реагентов: 1, 2 — $3\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$; 3, 4, 7—10 — $3\text{SiO}_2 : 2\text{P}_2\text{O}_5$; 5, 6 — $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$.

б — кислота: 1—6, 9, 10 — ортофосфорная; 7, 8 — полифосфорная.

става фосфорной кислоты и процессов дегидратации и полимеризации на кинетику взаимодействия проведены сравнительные исследования с использованием фосфорных кислот различного анионного состава. Как видно из рис. 3, б, в случае применения полифосфорной кислоты скорость процессов взаимодействия и кристаллизации при 200° значительно выше, чем в случае использования ортофосфорной кислоты. Очевидно, что дегидратация фосфорной кислоты при температуре 200—250° оказывает значительное влияние на кинетику вышеупомянутых процессов.

Для математической обработки экспериментальных данных использованы известные кинетические уравнения. Наиболее удовлетворительно кинетика процессов взаимодействия и кристаллизации описывается уравнением Дроздова—Ротиняна [12]. Рассчитаны константы скорости и эффективная или эмпирическая энергия активации.

Как видно из таблицы, значение эффективной энергии активации уменьшается с возрастанием температуры, причем эта тенденция сохраняется

Результаты расчета эффективной энергии активации взаимодействия аморфного кремнезема полифракционного состава с фосфорной кислотой

T (°C)	Рассчитанная энергия E (кДж · моль ⁻¹) фракции SiO ₂ размером (мкм)		
	50—300		100—1000
	по $\alpha_{\text{кр}}$	по $\alpha_{\text{в/р}}$	
200	144.11 ± 1.76	62.95 ± 0.03	82.01 ± 0.88
250	103.14 ± 2.06	44.03 ± 0.22	
300	70.83 ± 1.07	28.9 ± 0.22	33.94 ± 0.03
400	17.62 ± 0.51	4.61 ± 0.01	11.92 ± 0.02

для процессов взаимодействия и кристаллизации. Полученные кинетические зависимости взаимодействия аморфного диоксида кремния полифракционного состава с фосфорной кислотой при различных температурах и концентрациях исходных реагентов, а также результаты расчетов позволяют предположить, что в интервале температур 200—250° чисто кинетические факторы лимитируют скорость взаимодействия и последующей кристаллизации. При 300° и выше кинетика определяется скоростью диффузионных процессов, причем структурные характеристики диоксида кремния (гранулометрический состав, величина внешней поверхности, пористость) в большой мере определяют кинетику обоих процессов.

Использование в качестве кремнеземсодержащего компонента высокодисперсных материалов (аэросила, белой сажи) позволяет значительно

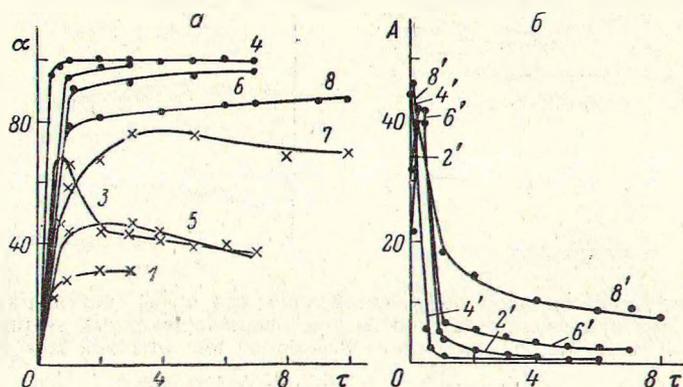


Рис. 4. Кинетические зависимости степеней конверсии α (%) кремнезема различной химической природы (а) и содержания P_2O_5 в/р (б) при 300°.

A — содержание P_2O_5 в/р (%).

Мольное отношение исходных компонентов $3SiO_2 : 2P_2O_5$.

Образец: 1, 2, 2' — БС-120 + H_2O ; 3, 4, 4' — БС-120 + ацетон; 5, 6, 6' — аэросил + H_2O ; 7, 8, 8' — осажденный SiO_2 , ч. д. а.

ускорить взаимодействие фосфорсодержащего компонента с кремнеземсодержащим за счет увеличения поверхности контакта. Это хорошо иллюстрируется кривыми 2, 4, 6, 8 рис. 4, а. Кинетические зависимости изменения содержания P_2O_5 в/р (рис. 4, б) в случае введения в систему дополнительного количества воды свидетельствуют о том, что вначале преимущественно протекает процесс дегидратации исходных реагентов, сопровождающийся возрастанием концентрации P_2O_5 в/р, далее следует непосредственно взаимодействие с образованием силикофосфата и последующая его кристаллизация. Степени конверсии исходных реагентов, рассчитанные по количеству кристаллической фазы, значительно ниже по сравнению с таковыми, оцененными по P_2O_5 в/р, что свидетельствует об аморфизации значительной части силикофосфатной системы, и эта тенденция усиливается во времени. Данное явление связано с особенностями структуры аморфного диоксида кремния различной химической природы и объяснимо с точки зрения существенного влияния процессов внутренней диффузии на кинетику кристаллизации силикофосфата.

В ы в о д ы

1. При изучении кинетики взаимодействия аморфного диоксида кремния полифракционного состава с фосфорной кислотой в условиях неподвижного слоя при температурах 200—400° установлено, что при 200—250° лимитирующими стадиями являются процессы дегидратации исходных реагентов. В интервале 300—400° взаимодействие диоксида кремния с фосфорной кислотой протекает в диффузионной области.

2. С использованием аморфного диоксида кремния различной химической природы установлено лимитирующее влияние процессов внутренней диффузии на кристаллизацию силикофосфата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Lelong D.* // Ann. chim. 1964. V. 9. P. 229—245. — [2] *Liebau F., Bissert G., Koppen N.* // Z. anorgan. allgem. Chem. 1968. Bd 359, N 3/4. S. 113—118. — [3] *Mackert H.* // Helv. Chim. Acta. 1967. V. 50. P. 399—403. — [4] *Mayer H.* // Monatsh. Chem. 1974. Bd 105, N 1. S. 46—50. — [5] *Takahashi K., Moshido N., Natsui H., Takeuchi S., Gohshi Y.* // J. Ceram. Soc. Japan. 1976. V. 84, N 10. P. 482—486. — [6] *Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Чубаров А. В., Искович Н. А.* // ЖНХ. 1983. Т. 28, № 9. С. 2190—2195. — [7] *Колесова В. А., Мальшиков А. Е.* // ФХС. 1984. Т. 10, № 6. С. 641—645. — [8] *Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Баранникова Т. И., Чубаров А. В.* // ЖНХ. 1984. Т. 29, № 12. С. 3014—3018. — [9] *Мальшиков А. Е.* // ЖНХ. 1987. Т. 32, № 10. С. 2370—2375. — [10] *Зевин Л. С., Завьялова Л. Л.* Количественный рентгенографический анализ. М.: Недра, 1974. 184 с. — [11] *Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов.* М.: Химия, 1975. С. 26—29. — [12] *Ротинян А. А., Дроздов В. В.* // ЖОХ. 1949. Т. 19, вып. 10. С. 8—12.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
6 мая 1988 г.

УДК 661.961.9

ЖПХ, № 10, 1989 г.

ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТИЗАЦИИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

*В. Н. Ковалев, Е. В. Иванова, А. Ф. Петропавловский,
В. Е. Сороко, А. В. Форсов*

Термолиз серной кислоты на твердофазных катализаторах является важной стадией термохимических сернокислотных циклов разложения воды, активно разрабатываемых в настоящее время [1, 2].

При разложении серной кислоты протекают реакции:



Поскольку при температуре 1053 К и давлении 2.5 МПа равновесная концентрация серной кислоты, рассчитанная по реакции (1), составляет 0.0053 мол. долей и скорость реакции (1) велика [3], то в дальнейшем термолиз будем описывать реакцией (2), протекающей в присутствии водяного пара.

Показано [4, 5], что термолиз целесообразно проводить при повышенном давлении. Это приведет к уменьшению размеров аппаратов и позволит снизить затраты на разделение продуктов термолиза. Однако информация о влиянии давления на кинетику и активность катализаторов процесса термолиза в литературе отсутствует. Высказывались предположения [6] о снижении активности катализаторов из-за сульфатизации активных компонентов. Для проверки этого предположения нами были проведены исследования трех оксидных триггерных катализаторов: 3 мас% оксида железа (III) на оксиде алюминия, 7 мас% оксида хрома (III) на оксиде алюминия, 25 мас% оксида меди (II) на диатомите.

Эксперименты проводились на проточной установке [7] с использованием реактивной серной кислоты (х. ч.) с концентрацией 97.5 мас%, что