

УДК 541.183

*В. С. КОМАРОВ, С. В. БЕСАРАБ, А. И. РАТЬКО*

### **СИНТЕЗ БИ- И ТРЕХПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

*(Поступила в редакцию 19.11.2010)*

Многие адсорбционные и особенно каталитические задачи требуют разработки новых научно обоснованных методов получения пористых материалов с заданными свойствами. Их решение может быть осуществлено, с одной стороны, путем варьирования пористой структуры адсорбентов, а с другой – изменением химической природы поверхности пористых тел. Одним из наиболее широко применяемых адсорбентов и носителей катализаторов является силикагель, обладающий возможностью регулирования его структуры и химии поверхности в широком диапазоне.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности силикагелей в ряде работ [1–4] были предложены бидисперсные носители и катализаторы, где транспортировка исходных реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры. При этом размер крупных пор – транспортных каналов – должен превышать длину свободного пробега молекул диффундирующих в глубь зерна. Учитывая данное обстоятельство, нами впервые разработаны и синтезированы би- и трехпористые силикагели, содержащие в своем составе поры различных размеров. Синтез силикагелей с би- и трехпористой структурой проводили из 7, 10 и 20%-ных растворов силиката натрия путем нейтрализации их раствором серной кислоты до pH 5.

Бипористые силикагели получали путем быстрого осаждения силикагеля из 10 и 20%-ных растворов силиката натрия гелей [5]. Полученные гидрогели смешивали друг с другом в различных соотношениях, после чего образцы отмывали от солей, гранулировали и сушили. Это позволило нам получить силикагель с различным набором пор и их отношением друг к другу. Кривая распределения пор по радиусам показывает, что данный метод синтеза силикагеля позволяет в определенном пределе регулировать не только радиус пор, но и их содержание в составе образца. Результаты адсорбционно-структурных исследований полученных образцов представлены в таблице и на рис. 1. Анализ изотерм сорбции образцов, полученных по сорбции паров четыреххлористого углерода, показывает, что с ростом концентрации раствора силиката натрия вследствие изменения структуры синтезируемого геля кремневой кислоты, изотерма сорбции, особенно ее адсорбционная и десорбционная ветви, заметно изменяют свою форму и соответственно петлю гистерезиса. Причина данных изменений связана с формированием образцов с более крупнопористой структурой. Так, например, сопоставление адсорбционно-десорбционных изотерм показывает, что по форме они практически не отличаются друг от друга. Помимо этого, на адсорбционной и десорбционной ветвях изотермы в соответствии с количеством смешанных кремнегелей, полученных из растворов различных концентраций силиката натрия, наблюдается и соответствующее число ступенек, отвечающих размеру пор каждого из компонентов смеси. Это говорит о том, что структура образцов гидрогеля, сформированная в процессе их получения, а также вследствие взаимодействия между ее частицами, весьма устойчива и при смешении сохраняет образовавшуюся пористость, несмотря на равномерное распределение составляющих ее компонентов по всему объему получаемых образцов. По-видимому, смешение кремнегелей, полученных из растворов различных концентраций, происходит как на уровне отдельных колло-

идных частиц геля, так и на уровне их ассоциатов, роль которых в структурообразовании синтезируемых образцов определяющая. Из литературы известно, что механизм образования силикагеля происходит путем конденсации кремневой кислоты до поликремниевых кислот, молекулярный вес которых постепенно увеличивается. Общее уравнение полимеризации можно представить следующим образом:



С ростом концентрации раствора силиката натрия в равной степени, как и повышение в растворе содержания электролита, возрастает процесс конденсации и циклизации кремнекислородных цепей с образованием коллоидных мицеллярных растворов. Наоборот, в разбавленных растворах сольватные оболочки мицелл, а также поверхностный заряд препятствуют их слипанию, образованию прочных связей при столкновениях и обеспечивают устойчивость золя. Тем не менее, такие растворы при повышении температуры или добавлении электролита теряют свою агрегативную устойчивость вследствие разрядки мицеллы или потери гидратной оболочки, в результате чего последние взаимодействуют друг с другом, формируя жесткий каркас [6–15]. В этом состоит основная причина того, что смеси гидроксидов кремневой кислоты, полученные из растворов различных концентраций силиката натрия, сохраняют свою пористую структуру, образовавшуюся в процессе их синтеза, что дает возможность получения пористых материалов, в том числе и силикагелей, с набором пор различного соотношения их размеров и объемов. Иначе говоря, имеется возможность в любой из рассмотренных структур увеличить содержание тех пор, которые наиболее приемлемы для решения той или иной практической адсорбционной задачи. Это, с одной стороны, позволяет заметно увеличить эффективность сорбционной очистки веществ, а с другой – сократить расход адсорбента, а соответственно и потерю целевого продукта вместе с отработанным адсорбентом.

Адсорбционно-структурная характеристика изученных образцов

Номер образца	Состав образца, %- ный раствор, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			V <sub>р</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	7	10	20		
1	–	50	50	0,57	250
2	–	40	60	0,53	264
3	–	30	70	0,46	209
4	–	25	75	0,45	167
5	15	25	60	0,51	327
6	10	20	70	0,51	382
7	15	25	60	0,6	341
8	100	–	–	0,44	115
9	–	100	–	0,51	100
10	–	–	100	0,55	40

Трехпористый силикагель получали из 20, 10 и 7%-ных растворов силиката натрия. Результаты исследования синтезированных образцов, содержащих различное количество разноструктурных силикагелей (таблица, рис. 2), показывают возможность регулирования объема пор того или иного размера, а соответственно адсорбционного потенциала и сорбционной емкости получаемых образцов. Иначе говоря, объем и радиус пор в образце силикагеля при необходимости можно изменять в достаточно широких пределах. Характер данных изменений представлен на кривых распределения объема пор по радиусам, из которых видно, что в зависимости от концентрации растворов Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и содержания разноструктурных гелей в составе образца, местоположение и высота максимумов на кривых распределения объема пор по радиусам изменяются. Безусловно, набор пор в структуре пористого материала, синтезированного по данному методу, не безграничен, так как возможность идентификации их по десорбционной ветви изотермы с ростом смешиваемых компонентов уменьшается и в пределе исчезает полностью. Иными словами, набор разноструктурных компонентов в смеси, каждый из которых по структуре прибли-

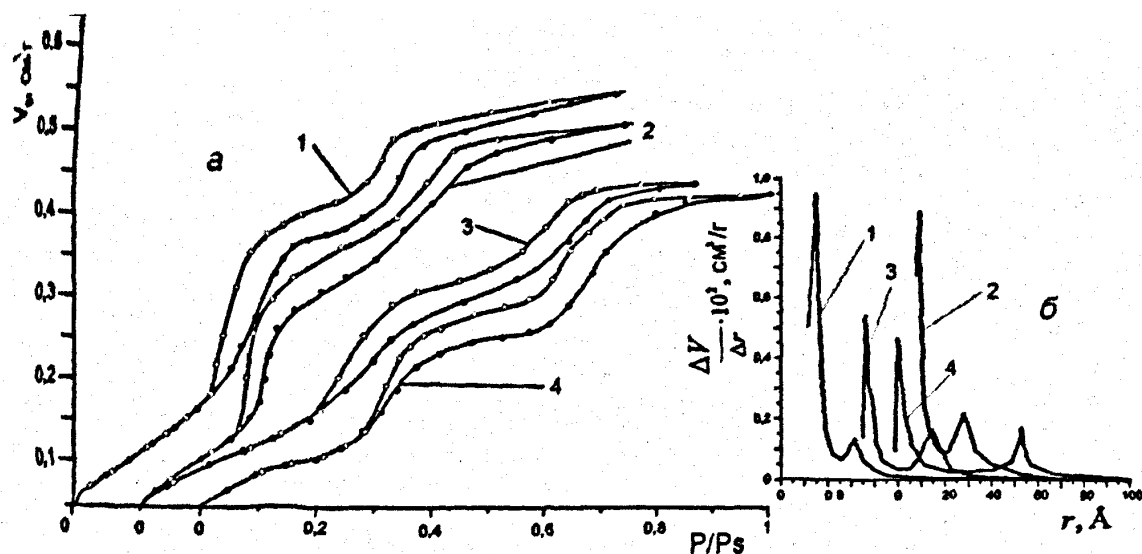


Рис. 1. Адсорбционно-структурные характеристики бипористых силикагелей: адсорбционно-десорбционные изотермы (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б). Номера изотерм сорбции и кривых распределения пор соответствуют номерам образцов таблицы

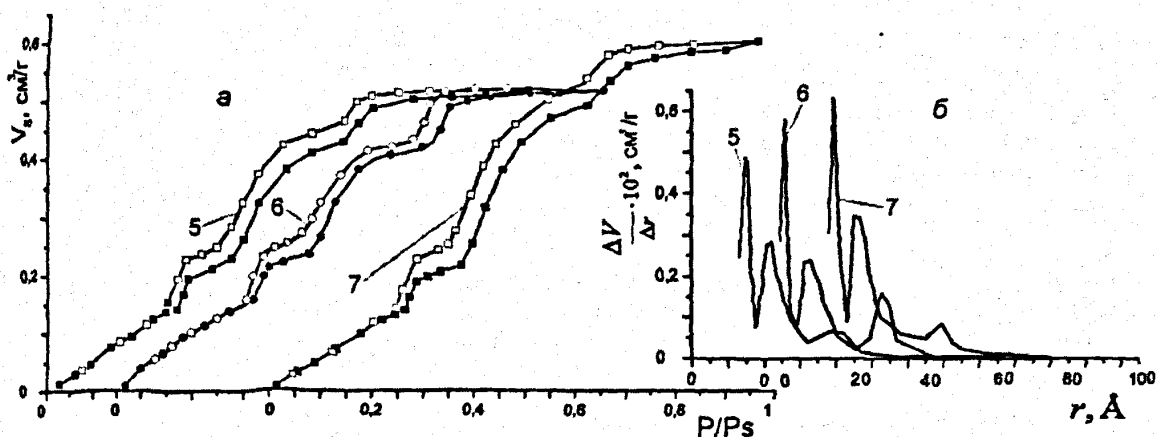


Рис. 2. Адсорбционно-структурные характеристики трехпористых силикагелей. Обозначения те же, что и на рис. 1

жается к последующему, приводит к сглаживанию изотерм сорбции и десорбции, вследствие чего структура получаемого образца приобретает пестропористый характер.

Анализ изотерм сорбции и кривых распределения объема пор по радиусам индивидуальных образцов и их смесей показывает, что образцы силикагеля, полученные из менее концентрированных растворов силиката натрия, отличаются от аналогичных образцов, полученных из более концентрированных растворов. Причина этих отличий заключается, главным образом, в характере структурообразования образцов. Известно, что в разбавленных растворах степень гидратации сферических частиц силикагеля выше степени гидратации аналогичных частиц, полученных из концентрированных растворов, из-за чего их объемная упаковка, а соответственно и механизм их структурообразования заметно отличаются: сильно гидратированные частицы образуют плотную упаковку с высоким координационным числом, что характерно для мелкопористых материалов. Образцы, полученные из более концентрированных растворов силиката натрия, как правило, формируют более крупнопористую структуру. Это обусловлено тем, что в данном случае частицы силикагеля, теряя гидратную оболочку, обладают повышенной способностью к взаимодействию и образованию более рыхлого каркаса. Эта тенденция, как следует из полученных результатов, увеличивается с ростом концентрации исходного раствора силиката

натрия. Подтверждением тому служат кривые распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанные из изотермы сорбции по уравнению Кельвина [16].

Проведенные исследования и полученные результаты открывают новый путь для широкого использования силикагеля не только в сорбционной технике, но и в качестве инертного носителя для получения катализаторов, где пористая структура несет иногда главную нагрузку при решении той или иной каталитической задачи. Помимо этого, рассмотренный метод синтеза многопористых силикагелей дает возможность синтезировать аналогичные пористые материалы, содержащие, кроме силикагеля, и другие гидроксиды металлов. Это открывает путь для модифицирования структуры и химической природы поверхности получаемых пористых материалов.

В заключение нам хотелось бы отметить, что силикагели в равной степени, как и гидроксиды металлов, являются источником для синтеза весьма активных адсорбентов, носителей катализаторов, обладающих определенными структурными и химическими свойствами поверхности [6]. Преимущество рассмотренного метода синтеза би- и трехпористых адсорбентов и носителей катализаторов состоит в том, что он позволяет существенно улучшить их динамическую характеристику, а соответственно и доступность активной поверхности для реагирующих или адсорбируемых молекул.

### Литература

1. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М., 1954.
2. Боресков Г. К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Сб. М., 1970. С. 5.
3. Слинко М. Г., Малиновская О. А., Бесков В. С. // Хим. пром-сть. 1967. № 9. С. 641.
4. Слинко М. Г. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Сб. М., 1970. С. 28.
5. Комаров В. С., Бесараб С. В., Ратько А. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 1. С. 17–20.
6. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, 1973.
7. Высоккий В. В., Галинская В. И., Колычев В. И. и др. // Адсорбция и адсорбенты. 1972. Вып. 1. С. 46–55.
8. Айлер Р. К. Химия кремнезема. Т. 1, 2. М., 1981.
9. Стрелков В. В. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32, вып. 2. С. 430–436.
10. Sing K. S. W., Modlew J. D. // J. Appl. Chem. 1953. N 3. P. 12–15.
11. Greenberg S. A., Sinelar D. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59, N 5. P. 435–440.
12. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, 1982.
13. Оккерсе К. Пористый кремнезем. В кн. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973. С. 233–282.
14. Киселев А. В., Лыгин В. Н., Неймарк И. Е. и др. // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, вып. 1. С. 52–58.
15. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Карги В. А. // Коллоид. журн. 1949. Т. 11, вып. 6. С. 369–470.
16. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984.

V. S. KOMAROV, S. V. BESARAB, A. I. RAT'KO

### SYNTHESIS OF BI- AND TRIPOROUS SILICA GELS

#### Summary

A new method of synthesis of bi- and triporous silica gels containing sets of pores with different diameters has been proposed, and their adsorption-structural parameters have been studied. It has been shown that the proposed methods allow the synthesis of silica gels with wide range of pore diameters and varied porosity. The results open a new path for use of silica gel, not only for sorption, but also as an inert catalyst carrier, where the porous structure sometimes is of major importance for governing the catalytic properties. New method of synthesis can significantly improve the dynamic response of porous materials, and, respectively, make the active surface more available for reacting or adsorbed molecules.