
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ СИНТЕЗА
ОКИСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"НАУКА" ПЕРВОЕ РУССКОЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛСКОЕ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМИНИ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

В. А. ДЗИСЬКО, А. П. КАРНАУХОВ,
Д. В. ТАРАСОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ответственный редактор
доктор химических наук В. В. Поповский



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1978

Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В. Новосибирск, «Наука», 1978. 384 с.

Книга посвящена научному обоснованию синтеза катализаторов. Излагаются закономерности формирования химического и фазового состава, поверхности и пористой структуры простых и бинарных окисных систем. Обсуждаются практическое постоянство минимального размера частиц, позволяющее оценить максимально возможные величины удельных поверхностей катализаторов, и причины отклонения реальной величины поверхности от ее максимального значения. Приводится классификация методов приготовления и обосновывается целесообразность их использования для конкретных катализаторов.

Монография представляет интерес для специалистов в области синтеза и исследования катализаторов, а также явится ценным пособием для аспирантов и студентов. Табл. 70. Ил. 160. Библ. 508.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие химической промышленности тесно связано с прогрессом в области производства катализаторов. Зачастую создание нового, более эффективного катализатора позволяет коренным образом усовершенствовать целую отрасль химической промышленности. К сожалению, в настоящее время еще не существует научной теории подбора и приготовления катализаторов, поэтому в большинстве случаев исследования в этой области ведутся чисто эмпирически, поглощают много средств и, что самое главное, не могут обеспечить надлежащие темпы развития промышленности.

При современном уровне развития катализа, когда более 90% новых химических процессов являются каталитическими, назрела необходимость выделения производства катализаторов в отдельную отрасль промышленности, в основу развития которой должна быть положена научная теория.

Активность катализаторов определяется активностью единицы поверхности (удельной активностью) и величиной поверхности, доступной для реагирующих веществ в условиях реакции. Величина поверхности и степень ее доступности, зависящая от пористой структуры, обуславливаются способом приготовления катализатора. Удельная активность однокомпонентных катализаторов, не содержащих примесей, приблизительно постоянна и зависит только от химического состава¹. Но в процессе

¹ Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1955, с. 5—28; Дзисько В. А. Удельная активность окисных катализаторов.— В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск, 1964, с. 85—95.

приготовления в состав катализатора могут включать-ся примеси, влияющие на активность и селективность, поэтому способ приготовления может оказывать влияние и на удельную активность. Еще сильнее влияет способ приготовления на каталитические свойства сложных систем, активность и селективность которых определяются свойствами продукта взаимодействия между компонентами. Естественно, что концентрация «активного компонента», от которой зависит активность таких катализаторов, будет определяться способом приготовления. Весьма важны и такие свойства, как прочность и термостойкость, тоже в значительной мере зависящие от способа приготовления.

Таким образом, для развития химической промышленности наряду с проблемой научных основ подбора огромное значение имеет разработка теории приготовления катализаторов, на основе которой возможно создание рациональных способов их производства. В настоящее время состояние вопроса еще не позволяет создать стройную теорию, однако сделать некоторые обобщения по отдельным стадиям, которые могут помочь быстрее достигать желаемого качества катализаторов, можно уже сейчас. Настоящая монография является попыткой обобщения опубликованного в литературе экспериментального материала. Главы 2, 3, 5 и 6 написаны В. А. Дзисько, глава 4 — А. П. Карнауховым и глава 1 — В. А. Дзисько совместно с Д. В. Тарасовой.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору, доктору химических наук В. В. Болдыреву, кандидатам химических наук А. А. Самахову, Т. М. Юрьевой, Л. Г. Симоновой, А. Я. Бакаеву, М. С. Борисовой, В. Б. Фенелонову за просмотр рукописи и ценные замечания и сотрудникам лаборатории приготовления катализаторов И. Н. Поповской и Т. В. Замулиной, оказавшим большую помощь в подготовке рукописи.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРООКИСЕЙ И ОКСИГИДРАТОВ

Гидроокиси и оксигидраты во многих случаях служат исходными или промежуточными веществами для получения катализаторов, носителей и адсорбентов. Дисперсность этих соединений является важной характеристикой, зачастую определяющей свойства конечного продукта. В настоящей главе излагаются закономерности формирования поверхности однокомпонентных гидроокисей и оксигидратов.

Наиболее распространенный способ получения гидроокисей — осаждение из раствора. Этот процесс состоит из типичных стадий, которые схематически могут быть выражены следующим образом:

Гидролиз соли → образование коагеля или геля → старение → промывка → сушка

Каждая из этих стадий может оказать влияние на размер частиц и, следовательно, на величину поверхности конечного продукта, поэтому представлялось полезным рассмотреть, каким образом влияют условия проведения каждого этапа на удельную поверхность гидроокиси. Ниже будут изложены результаты изучения различных факторов на величину поверхности ксерогелей, для которых имеются систематические исследования. Поскольку понимание этих закономерностей невозможно без некоторого представления о физико-химических свойствах изучаемого вещества, каждому разделу предпослана краткая характеристика рассматриваемой гидроокиси.

Анализ литературных данных показал, что при формировании поверхности ксерогелей наряду с общими закономерностями наблюдаются и индивидуальные осо-

бенности, зависящие от химической природы вещества, поэтому для удобства изложения и в соответствии с их физико-химическими свойствами рассматриваемые гидроокиси и оксигидраты разбиты на три группы. Первую группу составляют аморфные гидроокиси, единственным представителем которых среди изученных веществ является силикагель. Во вторую группу включены легкокристаллизующиеся гидроокиси двухвалентного олова, магния и кадмия и трехокись сурьмы. И в третью — сравнительно труднокристаллизующиеся и склонные к фазовым превращениям гидроокиси алюминия, железа и меди, гидратированные окислы пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

1. АМОРФНЫЕ ГИДРООКИСИ. СИЛИКАГЕЛЬ

В последние десятилетия силикагель нашел широкое применение в промышленности. Наиболее известная область его применения — осушка различных газов и жидкостей. Силикагель широко используется также как носитель для самых различных каталитически активных веществ: металлов — платины, палладия, никеля и др., окислов — пятиокиси ванадия и др., кислот и оснований для процессов окисления, гидрирования, гидратации, полимеризации, конденсации и многих других.

Столь широкое использование силикагеля в качестве носителя обусловлено целым рядом свойств, главными из которых являются следующие:

1) незначительная собственная каталитическая активность, в результате чего опасность протекания нежелательных побочных реакций, например изомеризации, полимеризации и др., значительно меньше, чем при использовании других носителей;

2) возможность в широких пределах изменять величину поверхности и пористую структуру, что позволяет сравнительно легко получать желаемую пористую структуру, оптимальную для данного процесса;

3) высокая термостойкость, вследствие чего он может быть использован в широком интервале температур.

Силикагель представляет собой гидратированную двуокись кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Величина n зависит от способа приготовления и температуры прокаливания [1—3].

По химической природе силикагель является кислотой, хотя и слабой ($pK_{9,3}$) [4, 5], поэтому при pH выше 7 он адсорбирует катионы [6—8]. Силикагель аморфен; он построен из тетраэдров (SiO_4), образующих неправильную трехмерную решетку, в которой каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода и каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния [9]. Пористая структура силикагеля образована сферическими частицами-глобулами, сросшимися в точках контакта [10—13]. Поверхность частиц покрыта гидроксильными группами и молекулами воды, связанными с поверхностью различным образом [1—3].

Существует много способов получения силикагеля, мы остановимся только на двух, которые представляются нам наиболее типичными для систем, получаемых через аморфные гели: а) метод, основанный на взаимодействии исходных веществ с образованием золя и геля; б) методы, включающие осаждение коагеля.

1.1. Влияние условий приготовления на величину поверхности силикагеля, получаемого через золь и гель

Наиболее распространены методы, основанные на взаимодействии силиката натрия и кислоты с образованием золя и геля. По-видимому, этими способами производят основное количество силикагеля в мире. Метод состоит из следующих стадий:

Образование золя → застудневание и созревание геля → промывка → сушка

Золь обычно получают вливанием щелочного силиката при интенсивном перемешивании в сравнительно концентрированный раствор кислоты или путем одновременного сливания реагентов при интенсивном перемешивании в безградиентных условиях, т. е. при постоянном pH , температуре и концентрации вещества в золе.

Полученный на первой стадии процесса золь неустойчив, с течением времени вязкость его возрастает и золь застудневает в гель, вначале мягкий и эластичный, становящийся затем твердым и хрупким. Процессы, происходящие в геле, объединяются общим названием «созревание», которое считается завершенным после наступ-

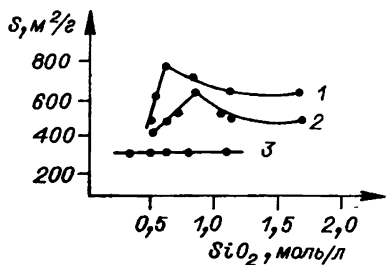


Рис. 1.1. Влияние концентрации SiO_2 в золе на удельную поверхность силикагеля [19].

pH золя: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 6.

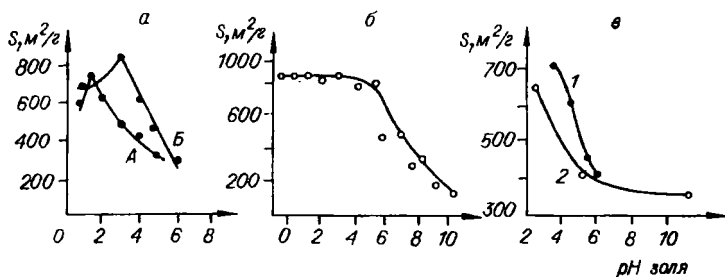
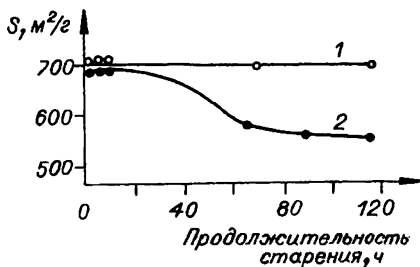


Рис. 1.2. Влияние pH золя на удельную поверхность силикагеля, по данным работ [19] (а), [15] (б), [20] (в, 1) и [22] (в, 2).

Рис. 1.3. Влияние продолжительности старения на удельную поверхность силикагеля [24].

pH золя: 1 — 6,5; 2 — 8,5.



ления синерезиса, состоящего в уменьшении объема геля, появлении трещин и выделении части заключенной в нем жидкости. После окончания созревания гель промывают от солей и кислоты, сушат и прокаливают.

Различными авторами показано, что на величину поверхности силикагеля оказывают влияние: концентрация реагентов, рН золя, продолжительность созревания, температура и рН промывных вод [14—18].

Влияние концентрации исходного вещества на величину поверхности силикагеля, полученного через золь, исследовано Гертнером и Грисбахом [19], которые показали, что в случае золь, полученных при рН 2 и 4, при изменении концентрации SiO_2 величина поверхности проходит через максимум. Положение максимума зависит от рН золя: при увеличении рН максимум снижается и смещается в область более высоких концентраций. Для золя, полученного при рН 6, величина поверхности не зависит от концентрации SiO_2 в золе (рис. 1.1).

Планк и Дрейк [20] также нашли существенное уменьшение величины поверхности ксерогеля при увеличении концентрации SiO_2 в золе, а именно: при рН золя, равном 4, увеличение содержания SiO_2 в золе от 1,5 до 10% обуславливает понижение величины поверхности от 630 до 360 м²/г. Уменьшение размера поверхности при увеличении концентрации SiO_2 в золе наблюдали также Липкинд с сотр. [21].

Значение рН золя также оказывает существенное влияние на величину поверхности силикагеля. Как видно из рис. 1.2, а, при повышении рН золя кривая удельной поверхности также проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации SiO_2 : для серии А (концентрация золя 1,8 моль SiO_2 /л) максимум лежит при рН около 2, а для серии Б (концентрация SiO_2 0,83 моль/л) — при рН около 3,5. При увеличении рН выше значений, соответствующих максимальной поверхности, наблюдается довольно резкое уменьшение величины поверхности от 700—800 до 200 м²/г.

В отличие от этого Оккерсе [15] нашел, что в интервале рН от 0 до 4 величина поверхности не изменяется, оставаясь на уровне 800 м²/г. При более высоких значениях рН размер поверхности уменьшается, достигая при рН 10 примерно 150 м²/г (см. рис. 1.2, б). Планк

и Дрейк [20], Синг и Маделей [22] также не нашли оптимального значения pH: при увеличении pH от 2,7 до 11 наблюдалось монотонное уменьшение величины поверхности (см. рис. 1.2, в).

Влияние продолжительности созревания. Большое влияние на величину поверхности формирующегося ксерогеля оказывает степень старения (глубина синерезиса). Уже давно показано [23], что гель, полученный из сильнокислого золя (0,9 н. H_2SiO_4) и не претерпевший синерезиса, обладает меньшей поверхностью, чем гель после синерезиса. Влияние продолжительности старения на величину поверхности силикагеля зависит от условий приготовления геля. Например, при увеличении продолжительности старения до 120 ч поверхность образцов, приготовленных при pH 6,5, остается постоянной, равной 700 м²/г (рис. 1.3, кривая 1). В противоположность этому поверхность силикагелей, приготовленных при pH 8,5, с течением времени уменьшается от 670 до 550 м²/г, поэтому при одинаковой продолжительности созревания структура конечного продукта зависит от pH золя (кривая 2) [24].

Влияние состава промывной жидкости и пропитки гидрогелей на величину поверхности силикагелей было предметом многочисленных исследований Неймарка с сотр. [24—31], которые обнаружили большое влияние pH промывной воды. Силикагели, промытые подкисленной водой, независимо от pH золя обладают поверхностью около 600 м²/г. Гели, промытые при pH 10, имеют поверхность около 400 м²/г. Поверхностью ~300 м²/г обладают гели, промытые водопроводной водой. Увеличение поверхности силикагеля, полученного в щелочной среде, при промывке подкисленной водой объяснено обменом катионов натрия на ионы водорода; уменьшение поверхности силикагеля, полученного в кислой среде, при промывке водопроводной водой объяснено обменом ионов водорода на катионы кальция.

Последнее экспериментально подтверждено в работе Янковской, Пионтковской и Неймарка [30]. Гель промывали водой с pH 7 в присутствии соли кальция, меченной ⁴⁵Ca. Затем гель тщательно промывали водой до отсутствия радиоактивности в промывных водах. Полученный таким образом крупнопористый силикагель

Влияние пропитки гидрогелей SiO_2 на величину поверхности ксерогелей

| Поверхность контрольного образца, $\text{м}^2/\text{г}$ | Состав пропиточного раствора | Поверхность образцов после обработки, $\text{м}^2/\text{г}$ | Литературная ссылка |
|---|---|---|---------------------|
| 500 | 0,2н. NH_4OH + + 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 360 | [23] |
| 500 | 7,5% HCl | 600 | [23] |
| 610—660 | 1—11н. HCl | 610 | [29] |
| 210 | Конц. HCl | 550 | [28] |
| 290 | Конц. HNO_3 | 625 | [28] |
| €10 | 0,1н. H_2SO_4 | 610 | [29] |
| 610 | 0,5—16н. H_2SO_4 | 410—475 | [29] |
| 400 | 0,1н. H_2SO_4 | 635 | [29] |
| 400 | 1—16н. H_2SO_4 | 415—450 | [29] |

был радиоактивен. Если же гель был промыт водой с рН 4, содержащей $^{45}\text{CaCl}_2$, то образующийся при этом тонкопористый силикагель не обладал радиоактивностью. Влияние катионов кальция и водорода на величину удельной поверхности силикагеля авторы объяснили изменением степени гидрофильности частиц геля SiO_2 , определяющей образование агрегатов первичных частиц с последующим их срастанием.

Наблюдаемые изменения величины поверхности в значительной мере обратимы [29, 31]: если свежий гель, предварительно обработанный водой с высоким рН, промыть водой, подкисленной до рН 5, величина поверхности возрастает до исходного значения. Наоборот, если гель, полученный при высоком рН, обработать слабым раствором кислоты, а затем снова довести его рН до начального значения, то полученный таким образом силикагель будет обладать поверхностью, характерной для щелочного геля.

Следует подчеркнуть, что обратимость изменений величины поверхности от рН среды наблюдается только для свежих гелей. С течением времени гель постепенно теряет эту способность, и через 30 суток промывка подкисленной водой уже не приводит к увеличению размера поверхности.

Аналогичное влияние оказывает пропитка промытого геля перед сушкой. Результаты измерений величины поверхности силикагелей, полученных сушкой гидрогелей, предварительно обработанных различными растворами, представлены в табл. 1.1. Видно, что пропитка гидрогеля раствором аммиака и углекислого аммония приводит к уменьшению величины поверхности. Характер влияния пропитки кислотой зависит от природы кислоты и дисперсности исходного гидрогеля: если исходный гидрогель высокодисперсен, то пропитка растворами соляной и азотной кислот не оказывает влияния; в случае менее дисперсных гидрогелей наблюдается увеличение поверхности. Действие серной кислоты сложнее. При пропитке гидрогеля 0,1 н. раствором H_2SO_4 величина поверхности грубодисперсного геля, как и в предыдущих случаях, возрастает, а тонкодисперсного остается без изменения. При обработке более концентрированными растворами серной кислоты поверхность высокодисперсных гелей уменьшается, а грубодисперсных не изменяется.

Увеличение размера поверхности силикагелей под действием соляной и азотной, а также слабой серной кислот Шейнфайн [28] объяснила ростом гидрофильности, повышающей степень гидратации первичных частиц и тем самым способствующей их стабилизации. Действие концентрированных растворов серной кислоты объяснили обезвоживанием первичных частиц, приводящим к их конденсации.

По мнению Оккерсе [15], выводы Неймарка и других авторов о том, что величина поверхности силикагеля в основном определяется способом приготовления, а также об обратимости величины поверхности нестаревшего геля после промывки неправильны, так как силикагель термодинамически неустойчив и поверхность его всегда стремится к уменьшению. Поэтому, когда силикагель и вода находятся вместе, всегда протекает реакция межчастичной конденсации, в результате которой частицы геля укрупняются¹.

Влияние природы адсорбированных катионов на величину поверхности ксерогеля SiO_2 иссле-

¹ Следует, однако, заметить, что наблюдения Неймарка были многократно подтверждены и поэтому нет оснований объявлять их некорректными. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся в конце главы.

довано в работе Высоцкого и Шаля [32]. Гель, полученный при pH 4, промывали раствором соляной кислоты и растворами бикарбонатов или хлоридов натрия, кальция и калия, а затем дистиллированной водой. Найдено, что удельная поверхность силикагеля определяется природой катиона, а именно: уменьшается в ряду H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . Уменьшение поверхности силикагеля под влиянием катионов авторы связывают с понижением гидрофильности частиц гидрогеля в местах адсорбции, что способствует их агрегации. Влияние природы катиона на величину удельной поверхности связывается с теплотой гидратации его:

| | H^+ | Ca^{2+} | Na^+ | K^+ |
|-------------------------------|-------|-----------|--------|-------|
| Удельная поверхность, m^2/g | 660 | 470 | 230 | 135 |
| Теплота гидратации, ккал/моль | 255 | 174,5 | 35 | 40 |

К сожалению, в работе [32] отсутствует определение количества сорбированных катионов, что затрудняет оценку их влияния.

Температура промывки и старения также оказывает большое влияние на формирование поверхности силикагеля: с увеличением температуры величина поверхности уменьшается. Так, в работе Вольфа и Байера [33] было показано, что при увеличении температуры промывных вод от 50 до $100^\circ C$ величина поверхности уменьшается от 618 до $320 m^2/g$.

Особенно резко это влияние проявляется при температурах выше $100^\circ C$ в гидротермальных условиях [34, 35]. Чертов, Джембаева и Неймарк [36, 37] изучали влияние среды и температуры гидротермальной обработки на величину поверхности и скорость ее изменения. Исследовали три геля: щелочной с pH 11, нейтральный и кислый с pH 1. Опыт показал, что скорость старения в щелочной среде значительно выше, чем в нейтральной или кислой. Ниже приведены значения скорости изменения величины поверхности в зависимости от температуры и pH. Скорость процесса характеризовали величиной, обратной времени полупревращения поверхности.

| $T, ^\circ C$ | pH 1 | pH 6 | pH 11 |
|---------------|-------|-------|-------|
| 90 | 0 | 0,011 | 1 |
| 170 | 0,011 | 0,5 | 4 |

Скорость снижения величины поверхности подчиняется уравнению Аррениуса (табл. 1. 2). По мнению авторов,

Т а б л и ц а 1.2

Значения констант в уравнении Аррениуса [37]

| pH | K_0 | E , ккал/ /моль | Вид уравнения |
|----|-------|----------------------|----------------------------|
| 11 | 8,4 | 44 | $K=10^{8,4} e^{-22000/T}$ |
| 1 | 14,3 | 64 | $K=10^{14,3} e^{-32000/T}$ |

столь высокие значения энергии активации указывают, что лимитирующим этапом процесса является деконденсация и растворение кремнекислоты, которая затем осаждается на частицах SiO_2 .

1.2. Влияние условий приготовления на величину поверхности силикагелей, получаемых через коагель

Существует несколько способов получения силикагеля, включающих осаждение коагеля. По методу Холмса [38, 39] силикагели получают взаимодействием щелочного силиката с легкогидролизующейся солью металла, например хлорным железом, сернокислой медью. При этом осаждается смесь гидрогеля SiO_2 совместно с гидроокисью металла. Смесь гидроокисей формируют, подсушивают, удаляют гидроокись металла растворением в кислоте, промывают и сушат. Образуются разнородно-пористые силикагели. Величина поверхности достигает $500 \text{ м}^2/\text{г}$ [23]. Распространения метод не получил.

Другим способом силикагели получают взаимодействием щелочного силиката с аммонийной солью сильной кислоты или с минеральной кислотой в присутствии аммонийной соли [40, 41]. В этом случае процесс состоит из следующих стадий:

Осаждение коагеля \rightarrow промывка гидрогеля \rightarrow катионообмен \rightarrow пла-
стификация и формовка \rightarrow сушка

Приготовленный таким образом гидрогель легко промывается и после катионообмена в растворе соли аммония и репептизации механической обработкой может быть отформован в довольно прочные гранулы правильной формы. Такие силикагели обладают однороднопористой структурой [42].

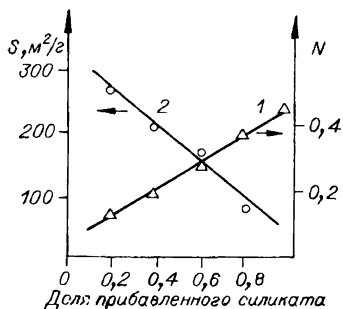


Рис. 1.4. Изменение щелочности пульпы (1) и удельной поверхности осадка (2) по мере прибавления силиката (по данным [42]).

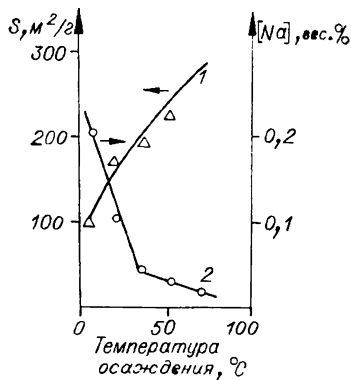


Рис. 1.5. Влияние температуры осаждения на удельную поверхность силикагеля (1) и содержание натрия в нем (2) [42].

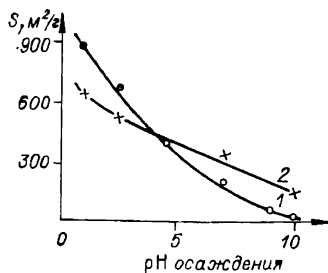


Рис. 1.6. Влияние pH осаждения на удельную поверхность силикагелей, осажденных при комнатной температуре (1) и 70°C (2) [43].

Осаждение коагеля можно проводить как при переменном [40, 42], так и при постоянном рН [41, 43]. Если осаждение ведется при переменном рН прибавлением силиката к раствору соли, то в процессе осаждения, когда по мере прибавления силиката щелочность пульпы возрастает (рис. 1.4, кривая 1), существенно изменяется структура осадка: величина поверхности монотонно убывает (кривая 2). Если осаждение ведется при постоянном рН прибавлением растворов силиката и кислоты к раствору аммонийной соли, то величина поверхности образцов не зависит от продолжительности осаждения.

Существенное влияние на свойства силикагелей, осажденных при переменном рН, оказывает температура осаждения: повышение ее от 5 до 70°C обуславливает увеличение удельной поверхности силикагелей от 100 до 300 м²/г (рис. 1.5, кривая 1). Содержание натрия в образцах при этом уменьшается от 0,2 до 0,02 вес. % (кривая 2).

Величина рН при осаждении оказывает большое влияние на размер поверхности силикагеля, полученного и при постоянном рН (рис. 1.6). При увеличении рН осаждения от 1 до 10 удельная поверхность силикагелей, осажденных при комнатной температуре, уменьшается от 800 до 30 м²/г (кривая 1). В случае гелей, осажденных при температуре 70°C, по мере повышения рН также наблюдается уменьшение величины поверхности, однако зависимость менее резкая: при увеличении рН от 1 до 10 удельная поверхность уменьшается от 650 до 200 м²/г (кривая 2).

На величину поверхности силикагеля, получаемого через коагель, существенное влияние оказывает соотношение концентраций ионов аммония и натрия: при увеличении отношения $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ размер поверхности образцов при одном и том же рН существенно уменьшается (рис. 1.7).

Изменение отношения $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ от 0,25 до 3 не влияет на характер зависимости удельной поверхности ксерогеля от рН осаждения. Абсолютные значения поверхности образцов, полученных при одном и том же рН, определяются отношением $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$: силикагели, осажденные при одинаковом рН, но меньшей концентрации

азотнокислого аммония в суспензии, обладают большей поверхностью, чем образцы, осажденные при большей концентрации соли. Таким образом, увеличение рН и концентрации аммонийной соли при осаждении обуславливает уменьшение размера поверхности силикагеля.

На удельную поверхность ксерогеля влияет ионообмен гидрогеля SiO_2 в растворе азотнокислого аммония.

Характер влияния определяется условиями осаждения и обмена. Например, на величину поверхности образцов, осажденных при комнатной температуре, рН катионообмена влияет существенно.

Напротив, в случае образцов, осажденных при 70°C и рН 10, величина поверхности практически не зависит от рН катионообмена.

Удельная поверхность ксерогелей, полученных при комнатной температуре и рН 10 и 7 (рис. 1.8), в обоих случаях с уменьшением рН катионообмена возрастает,

достигая при рН 1 значения около $550 \text{ м}^2/\text{г}$, одинакового для обеих серий. При рН катионообмена больше 1 величина поверхности ксерогелей зависит от условий осаждения: силикагели, полученные при более низком рН,

обладают большей поверхностью, чем полученные при большем значении рН. Например, поверхности силикагелей, осажденных при рН 7 и 10 и обмененных при рН 10, равны 250 и $60 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Однако

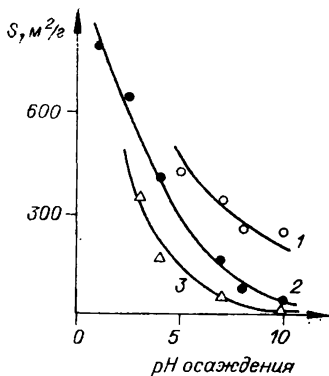


Рис. 1.7. Влияние рН осаждения на удельную поверхность силикагелей, полученных при комнатной температуре и отношении $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$, равном 0,25 (1), 1,2 (2), 3 (3) [43].

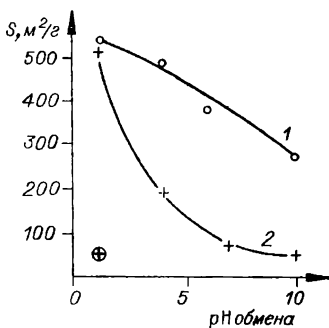


Рис. 1.8. Влияние рН катионообмена на удельную поверхность силикагеля.

рН осаждения: 1 — 7; 2 — 10; ⊕ — ионообмен после предварительной сушки [43].

обратимость изменений величины поверхности от рН об-мена имеет место только для гидрогелей; если послед-ний предварительно высушить, а затем подвергнуть катионообмену, то размер поверхности не изменяется. Так, силикагель, осажденный при рН 10 и комнатной температуре и подвергнутый катионообмену при рН 1, после сушки имеет поверхность, равную всего 40 м²/г (см. рис. 1.8, точка ⊕).

Известно, что хотя SiO₂ является слабой кислотой, однако при достаточно высоком рН она способна свя-зывать существенные количества катионов. Так как при получении силикагеля рассматриваемым способом осаж-дение коагеля происходит при сравнительно высоких значениях рН в присутствии большого количества солей натрия и аммония, то осадок может содержать катионы. Включение в состав осадка этих катионов может иметь место как за счет хемосорбции из маточного раствора, так и вследствие неполного гидролиза исходного сили-ката. Действительно, экспериментальные результаты по-казали, что промытый осадок гидрогеля SiO₂ содержит значительное количество катионов Na⁺ и NH₄⁺. Содер-жание этих катионов в гидрогеле и соотношение между ними зависят от состава маточного раствора. При изме-нении соотношения между ионами аммония и натрия в растворе соотношение их в гидрогеле также меня-ется: при увеличении отношения NH₄⁺/Na⁺ относительное содержание ионов аммония возрастает, а ионов на-трия — уменьшается. Однако суммарное содержание ка-тионов в коагеле при одних и тех же значениях рН и температуры в пределах точности анализов постоянно. Например, в гидрогелях, осажденных при комнатной температуре и рН 10, по мере увеличения отношения NH₄⁺/Na⁺ от 0 до 1,2 содержание иона NH₄⁺ в коагеле возрастает от 0 до 0,5 мэкв/г SiO₂, а содержание ионов натрия уменьшается от 1 до 0,43 мэкв/г SiO₂; суммар-ное содержание катионов в гидрогеле равно около 1 мэкв/г (табл. 1.3).

Катионообмен коагеля с солями аммония существен-но изменяет как общее содержание катионов в геле, так и соотношение между ионами аммония и натрия. Например, для образцов, обмененных в растворе азотно-кислого аммония при комнатной температуре и рН 10, содержание ионов натрия уменьшается от 0,43 до

Таблица 1.3

Влияние условий осаждения на удельную поверхность ксерогеля и содержание адсорбированных гидроксидом ионов натрия и аммония [43]

| Условия осаждения | | | Содержание ионов, мэкв/г SiO ₂ | | | Удельная поверхность, м ² /г |
|-------------------|---|-----------------|---|------------------------------|-------|---|
| pH | NH ₄ ⁺ /Na ⁺ | Температура, °C | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | сумма | |
| 10 | 0 | 20 | 1,00 | 0 | 1,00 | 120 |
| 10 | 0,25 | 20 | 0,87 | 0,17 | 1,04 | 250 |
| 10 | 0,75 | 20 | 0,74 | 0,22 | 0,96 | 110 |
| 10 | 1,2 | 20 | 0,43 | 0,50 | 0,93 | 35 |
| 8 | 1,2 | 20 | 0,35 | 0,36 | 0,71 | 70 |
| 8 | 0,25 | 20 | 0,70 | 0,11 | 0,82 | 260 |
| 8 | 0,75 | 20 | 0,48 | 0,28 | 0,67 | 150 |
| 7 | 0 | 20 | 0,74 | 0 | 0,74 | 190 |
| 7 | 0,25 | 20 | 0,35 | 0,15 | 0,50 | 330 |
| 7 | 0,75 | 20 | 0,22 | 0,28 | 0,50 | 190 |
| 7 | 1,2 | 20 | 0,20 | 0,33 | 0,53 | 160 |
| 7 | 3,0 | 20 | 0,17 | 0,42 | 0,59 | 60 |
| 4 | 1,2 | 20 | 0,10 | 0,15 | 0,25 | 400 |
| 4 | 3,0 | 20 | 0,40 | 0,17 | 0,21 | 170 |
| 2,5 | 3,0 | 20 | 0,02 | 0,14 | 0,16 | 350 |
| 1 | 1,2 | 20 | 0,04 | 0,03 | 0,07 | 800 |
| 10 | 1,2 | 70 | 0,19 | 0,25 | 0,44 | 200 |
| 7 | 1,2 | 70 | 0,11 | 0,20 | 0,33 | 335 |
| 4 | 1,2 | 70 | 0,11 | 0,12 | 0,23 | 390 |
| 2,5 | 1,2 | 70 | 0,03 | 0,07 | 0,10 | 520 |

0,017 мэкв/г SiO₂, содержание ионов аммония при этом почти не изменяется. При понижении pH катионообмена до 1 содержание ионов натрия снижается до 0,002, а ионов аммония — до 0,12 мэкв/г SiO₂.

Таким образом, при изменении условий осаждения (pH, температуры и др.) величина поверхности и содержание катионов изменяются в противоположных направлениях: по мере увеличения pH геля содержание катионов возрастает, а величина поверхности уменьшается (рис. 1.9). Можно было предположить, что между суммарным содержанием катионов в геле и величиной поверхности ксерогеля имеется функциональная связь. Действительно, такая связь существует, однако прямой пропорциональности не наблюдается: при одних и тех же значениях pH и температуры, но различных отношениях NH₄⁺/Na⁺ значения поверхности ксерогеля могут существенно различаться. Это могло указывать на раз-

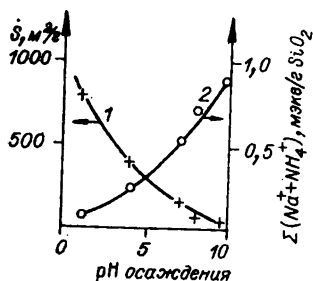


Рис. 1.9. Зависимость удельной поверхности силикагеля (1) и суммарной концентрации катионов в гидрогеле (2) от pH осаждения [43].

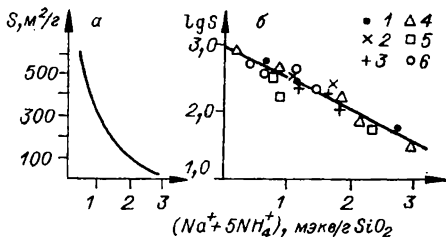


Рис. 1.10. Зависимость величины удельной поверхности силикагеля (а) и ее логарифма (б) от приведенной суммы катионов при различных температурах осаждения [43].

1 — 70°C; 2—6 — комнатная температура; отношение $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$: 2 — 0,25; 3 — 0,75; 4 — 1,2; 5 — 3; 6 — образцы, подвергнутые катионообмену.

личное влияние катионов натрия и аммония на величину удельной поверхности. Сопоставление влияния изменения содержания одного из катионов при постоянном содержании другого на величину поверхности ксерогеля показало, что ионы аммония оказывают примерно в 5 раз более сильное воздействие. Для проверки этого вывода на рис. 1.10, а изображена зависимость величины поверхности от приведенной суммы катионов ($\text{Na}^+ + 5\text{NH}_4^+$) для образцов, полученных в различных условиях. Рисунок показывает, что независимо от условий получения гидрогеля (pH, температуры и соотношения $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$) величина поверхности силикагеля определяется количеством катионов, содержащихся в геле.

Как видно из рис. 1.10, б, точки, соответствующие образцам, осажденным при разных температурах, pH и отношениях $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$, а также образцам, подвергнутым катионообмену, удовлетворительно укладываются на одну прямую. Следовательно, величина поверхности силикагеля, получаемого рассматриваемым способом, определяется количеством и природой катионов, содержащихся в гидрогеле. Количественная зависимость между концентрацией катионов в геле и величиной поверхности ксерогеля выражается эмпирическим уравнением $\lg S =$

$=A-\alpha[C]$, где S — поверхность силикагеля; A и α — постоянные; C — содержание катионов в образцах.

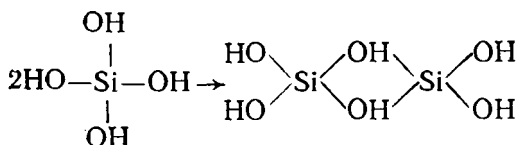
При экстраполяции к нулевому содержанию катионов прямая отсекает на оси ординат отрезок A . По смыслу величина A соответствует логарифму величины поверхности силикагеля, не содержащего катионов — S^0 . В данном случае $A=3$ (см. рис. 1.10, б), откуда $S^0=1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и размер частиц гидрогеля, не содержащего катионов, равен приблизительно 30 \AA . Постоянная α , характеризующая чувствительность величины поверхности к изменению содержания катионов в геле, для силикагеля равна ~ 1 .

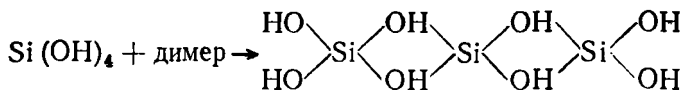
Таким образом, величина поверхности силикагелей, получаемых рассмотренным методом, однозначно определяется количеством катионов, содержащихся в гидрогеле.

1.3. Механизм формирования поверхности силикагелей

Изложенный выше материал позволяет сделать вывод, что для силикагелей, приготовленных описанными методами, наблюдаются сходные закономерности формирования поверхности: а) при получении гидрогелей в условиях низких значений pH и температур образуются ксерогели с высокоразвитой поверхностью; б) при повышении pH , продолжительности промывки и старения, а в ряде случаев и температуры величина поверхности уменьшается, особенно резко в условиях гидротермальной обработки; в) включение в состав геля катионов вследствие неполного гидролиза или в результате хемосорбции из маточного раствора обуславливает уменьшение размера поверхности.

Работами ряда авторов [44—46] показано, что при введении щелочного силиката в кислоту возникает мономерная кремневая кислота, которая с течением времени конденсируется, образуя молекулы поликремневых кислот:

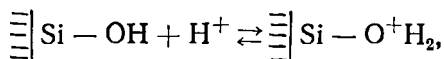




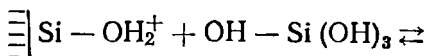
Относительно порядка присоединения молекул мономера мнения различных авторов расходятся: некоторые предполагают, что конденсация идет по концевым группам, вследствие чего на начальной стадии процесса полимолекула имеет линейное строение, другие считают, что конденсация протекает во всех трех направлениях. Однако независимо от начального механизма частицы золя, образующегося в результате конденсации, имеют сферическую форму, как это показали электронно-микроскопические исследования, позволяющие непосредственно наблюдать образование и поведение частиц в золе [11, 12]. На основании этих исследований можно сделать вывод, что внутренняя часть глобулы состоит из компактной SiO_2 , а внешняя оболочка представлена двойным слоем, состоящим из ионов металла, гидроксильных групп и молекул воды.

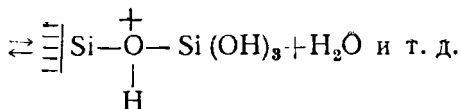
Золь кремнекислоты неустойчив: с течением времени происходит дальнейшая агрегация глобул, вязкость возрастает и по истечении некоторого времени золь превращается в гель. Проведенные исследования [11, 12] показали, что переход золя в гель является следствием агрегации частиц, приводящей к возникновению коагуляционной структуры. Агрегация глобул в процессе старения золя происходит постепенно, через образование «цепочек» и «гроздей», число которых со временем возрастает.

По мнению Оккерсе [15], имеет место следующий механизм конденсации кремневой кислоты: при pH меньше 2, когда существует динамическое равновесие между H^+ в растворе и группами OH , на поверхности макромолекул SiO_2 образуются положительно заряженные группы:

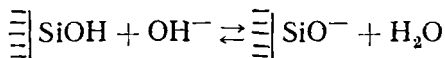


которые могут реагировать с мономерными молекулами кремневой кислоты:

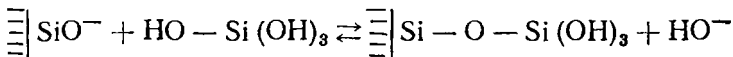




При рН больше 2 поверхность частиц несет отрицательный заряд и может реагировать со следующими мономерными молекулами:



и



Оккерсе считает, что так как величина поверхности силикагеля определяется размером частиц, из которых он построен, то она должна зависеть от скорости и продолжительности конденсации. Поскольку при рН около 2 скорость конденсации мала, удельная поверхность силикагеля велика. При более высоких рН скорость конденсации возрастает и соответственно снижается величина поверхности.

Если бы эти представления были справедливы, то повышение рН при осаждении, созревании и промывке приводило бы к необратимым изменениям величины поверхности. Однако, как уже упоминалось, исследования [23—31] показали, что при снижении рН в зависимости от возраста геля происходит более или менее полное восстановление первоначальной величины поверхности². Только в случае геля, старевшего в течение длительного времени, наблюдается существенная необратимость изменения поверхности.

Окончательное формирование поверхности силикагеля в основном происходит в процессе сушки, когда под действием мощных поверхностных сил, развивающихся при обезвоживании, происходит сближение глобул между

² Отрицание Оккерсе факта обратимости изменений величины поверхности не имеет экспериментальных оснований и противоречит ряду вполне корректных исследований [23—31]. Хотя силикагель действительно является термодинамически неустойчивой системой, однако в кислой среде укрупнение частиц протекает очень медленно и при обычных временах старения и промывки не играет заметной роли.

сбой. В результате становится возможным взаимодействие поверхностных гидроксильных групп с образованием химических связей, что и обуславливает необратимость изменений величины поверхности высушенных образцов. При этом возможны два случая: размер первичных частиц может остаться неизменным, как это наблюдалось в работе Киселева и соавт. [12], либо может существенно увеличиваться в результате коалесценции двух или нескольких частиц.

Экспериментальный факт, что всеми описанными методами можно получать силикагель, состоящий из частиц размером 30 ± 10 Å, показывает, что образование золя SiO_2 протекает в условиях сильного пересыщения и, следовательно, скорость процесса гидролиза силиката больше скорости конденсации. Дальнейшая судьба образовавшихся частиц, будут ли они расти или размер их останется без изменения, зависит от pH и температуры среды, а также продолжительности старения. При низких pH и температурах (метод получения силикагеля через золь) растворимость SiO_2 мала, поэтому скорость процесса переcondенсации низка и превращения, происходящие в геле, ограничиваются образованием коагуляционных связей между частицами, которые только после длительного старения частично переходят в конденсационные. Вследствие этого поверхность получаемых силикагелей достигает значительных размеров.

В условиях образования силикагеля в присутствии сильного коагулятора — аммонийной соли сильной кислоты — гидролиз силиката и образование геля кремневой кислоты происходят при более высоких pH, вследствие чего скорость гидролиза уменьшается, а скорость конденсации и агрегации возрастает. Возникающая в результате гидролиза кремнекислота не успевает образовывать студень, а быстро коагулирует, образуя коагель, состоящий из беспорядочно расположенных конгломератов рыхлоупакованных первичных частиц. Вторым следствием изменения соотношения скоростей стадий процесса является включение в состав геля довольно большого количества негидролизованых звеньев — кислых силикатов, что приводит к увеличению содержания катионов в осадке.

Обратимость изменений величины поверхности при ионообмене и значительные размеры их у силикагелей,

получаемых в присутствии сильного коагулятора, показывают, что первичные частицы кремниескислоты и в этом случае очень малы и в процессе последующих операций роста глобул не происходит.

Уменьшение величины поверхности силикагеля при увеличении содержания катионов ранее было объяснено тем, что замена гидроксильных групп на поверхности частиц золя или геля катионами снижает их гидрофильность, что ведет к потере устойчивости и в итоге к коалесценции. Однако на основании работы [47] более вероятным представляется, что уменьшение размера поверхности происходит в результате «зарастания» мест контакта между глобулами SiO_2 . Этот процесс обусловлен переносом вещества с выпуклой части поверхности глобулярных частиц в места контакта между ними, возникающие при сближении частиц под действием капиллярных сил при сушке. Процесс зарастания будет протекать тем быстрее, чем больше растворимость SiO_2 в интермицеллярной жидкости. Так как растворимость SiO_2 с увеличением содержания продуктов неполного гидролиза возрастает, то естественно, что скорость и глубина зарастания с увеличением содержания катионов повышаются.

Из изложенного видно, что, несмотря на кажущиеся различия, образование силикагеля во всех случаях протекает по одному и тому же механизму. Однако в различных условиях отдельные стадии протекают с разными скоростями. Характер процессов определяется лимитирующей стадией: если скорость гидролиза велика и лимитирующей является конденсация, то имеет место образование студней, как это наблюдается при получении силикагеля через золи из сильноокислых сред или в отсутствие коагулирующих электролитов. Когда конденсация протекает очень быстро, образуется коагель, содержащий определенное количество частично негидролизованного исходного вещества.

В обоих случаях дисперсность первичных частиц осадка высока, а связи между ними имеют коагуляционный характер, благодаря чему наблюдаемые изменения поверхности в значительной мере обратимы. При длительном времени старения между первичными частицами возникают конденсационные связи, в результате величина поверхности необратимо уменьшается. В зависимости

от соотношения скоростей этих процессов возможны различные промежуточные варианты.

Включение в состав осадка негидролизированных кислот солей или адсорбированных катионов обуславливает увеличение скорости коалесценции частиц при сушке, вызывающее необратимое снижение поверхности.

2. ЛЕГКОКРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ ГИДРООКСИДЫ

2.1. Гидроокись двухвалентного олова

Гидроокись двухвалентного олова может быть использована в качестве исходного вещества для получения ряда катализаторов сложного состава, например оловосурьмяных для парциального окисления углеводов [48, 49].

Гидроокись двухвалентного олова в основном получают гидролизом хлористой или сернокислой соли аммиака или едким натром в интервале pH 6—12. При pH выше 12 образуется закись олова, при pH ниже 6 — основные соли или смесь их с гидроокисью. По данным Дональдсона и Мозера, при pH выше 4,5 основной хлорид постепенно превращается в гидроокись двухвалентного олова [50]. При температурах 120—140°C гидроокись двухвалентного олова превращается в черно-

Т а б л и ц а 1.4

Влияние условий осаждения на удельную поверхность и содержание анионов в образцах, полученных гидролизом солей двухвалентного олова [52]

| SnCl ₂ | | | SnSO ₄ | | |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------------|--|
| pH осаждения | Поверхность, м ² /г | Cl ⁻ , вес. % | pH осаждения | Поверхность, м ² /г | SO ₄ ²⁻ , вес. % |
| 2,2 | 10,0 | 13,3 | 2,6 | 0,9 | 16,9 |
| 2,3 | 11,0 | 14,4 | 3,9 | 3,1 | 10,7 |
| 4,0 | 17,5 | 1,8 | 5,0 | 7,4 | 3,8 |
| 5,0 | 28,5 | 1,49 | 6,7 | 8,4 | 0,95 |
| 7,0 | 21,2 | 1,54 | 7,6 | 18,2 | 0,82 |
| 8,0 | 36,0 | 1,08 | 8,8 | 28,1 | 0,45 |
| 9,0 | 48,6 | 0,78 | 11,0 | 63,0 | 0,31 |
| 10,5 | 38,6 | 0,89 | | | |
| 11,0 | 50,0 | 0,35 | | | |

голубую закись [50, 51]. Химический состав гидроокиси до настоящего времени не вполне ясен. Предлагался ряд формул, например $3\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основании данных по содержанию воды в образцах гидроокиси двухвалентного олова (количество воды не превышает 4,98%), по структурному строению гидроокиси (решетка триклинная) и, наконец, по аналогии с подобным соединением свинца авторы работы [50] приписывают гидроокиси олова формулу $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Основные соли двухвалентного олова—кристаллические вещества.

Методом рентгеноструктурного анализа Дональдсону с соавт. удалось показать, что состав образующихся в различных условиях солей один и тот же. Так, формула основного хлорида олова $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$. Кристаллы его имеют орторомбическую структуру с параметрами решетки (в Å): $a = 10,18 \pm 0,02$, $b = 17,06 \pm 0,03$, $c = 14,66 \pm 0,02$. Плотность оксихлорида равна $3,39 \text{ г/см}^3$ [51].

Исследование влияния условий осаждения и природы исходных реагентов на химический состав, величину поверхности и дисперсность гидроокиси двухвалентного олова, осажденной аммиаком, показало [52], что во всем интервале pH (табл. 1.4) образцы содержат существенные количества анионов, уменьшающиеся по мере повышения pH осаждения. Так, образец, осажденный из сернокислой соли при pH 2,6, содержит 16% SO_4^{2-} , а при pH больше 6 — менее 1%, что согласуется с данными Дональдсона [50]. Образцы, осажденные из хлорида олова при pH 2,2—2,3, содержат 10—11% Cl^- , а при pH выше 7 — менее 1%.

Величина удельной поверхности образцов с увеличением pH осаждения изменяется в противоположном направлении: для образцов, полученных гидролизом двухвалентного олова, с повышением pH от 2,2 до 11 она возрастает от 10 до $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Еще более резкую зависимость показывают образцы, полученные из раствора

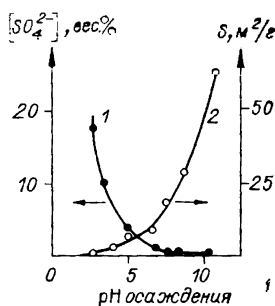


Рис. 1.11. Зависимость содержания сульфат-ионов (1) и удельной поверхности (2) от pH осаждения [52].

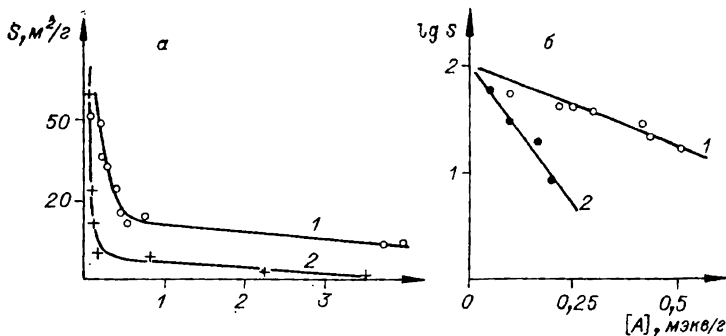


Рис. 1.12. Зависимость величины поверхности гидроокиси двухвалентного олова (а) и ее логарифма (б) от содержания хлорид- (1) и сульфат-ионов (2) [52].

SnSO_4 : при повышении pH от 2,5 до 11 удельная поверхность возрастает от 1 до 63 м²/г.

Сопоставление изменений размера поверхности и содержания SO_4^{2-} в образцах, осажденных при различных pH, показало, что эти величины изменяются антибатно (рис. 1.11). На этом основании было сделано предположение, что удельная поверхность гидроокиси двухвалентного олова зависит от содержания анионов. Действительно, как видно из рис. 1.12, а, такая зависимость существует: с увеличением содержания анионов поверхность образцов уменьшается. При одной и той же концентрации анионов образцы, полученные гидролизом серноокислого олова, обладают меньшей поверхностью, чем образцы, полученные гидролизом двуххлористого олова. На кривых можно выделить две области. Первая — область резкой зависимости величины удельной поверхности от содержания анионов при сравнительно небольшой концентрации последних. Согласно исследованиям Дональдсона [50], в этой области образцы представляют гидроокись двухвалентного олова. Как видно из рис. 1.12, б, зависимость логарифма величины поверхности от концентрации анионов имеет линейный характер и может быть аппроксимирована уравнением $\lg S = \lg S^0 - \alpha[C]$. Величина S^0 — размер поверхности гидроокиси, не содержащей анионов; определена графически, не зависит от природы исходной соли и равна 100 м²/г. Коэффициент α определяется природой аниона

и равен 5 для образцов, полученных гидролизом сернокислого олова, и 1,2 для образцов, осажденных из двухлористого олова. Размер частиц, образующих поверхность (D^0), рассчитанный по величине S^0 , составляет около 100 Å.

При содержании анионов больше 0,5 мэкв/г наблюдается вторая, более пологая, область зависимости величины поверхности от содержания анионов. В этой области с увеличением содержания анионов величина удельной поверхности уменьшается линейно (см. рис. 1.12, а) и может быть выражена уравнением $S_2 = S_2^0 - K[A]$, где S_2^0 — максимальная величина поверхности во второй области, значение которой определяется природой аниона. Для образцов, полученных гидролизом сернокислого олова, S_2^0 равна приблизительно 3 м²/г, а для образцов, полученных из двухлористого олова, 17,5 м²/г; K — коэффициент, значение которого не зависит от природы аниона, равен ~2,5 м²/мэкв.

Согласно работам [50, 51], в этой области образцы представляют собой смесь гидроокиси и основной соли двухвалентного олова. Уменьшение поверхности здесь, по-видимому, связано с выделением грубодисперсной основной соли.

Таким образом, результаты исследования показали, что на формирование поверхности гидроокиси двухвалентного олова существенное влияние оказывает содержание основных солей. С увеличением концентрации основных солей величина поверхности уменьшается.

2.2. Трехокись сурьмы

Трехокись сурьмы представляет интерес как полупродукт для получения катализаторов парциального окисления углеводородов на основе окислов сурьмы, например, железосурьмяных для процесса окислительного аммонолиза пропилена [53], оловосурьмяного для окисления пропилена в акролеин [48, 49] и т. д.

Гидролиз треххлористой сурьмы протекает ступенчато через образование основных солей, которые могут быть выделены в чистом виде: $SbOCl$ [54] и $Sb_4O_5Cl_2$ [55]. Конечным продуктом гидролиза $SbCl_3$ является трехокись сурьмы, для которой известны две полиморф-

Влияние pH осаждения на величину удельной поверхности, химический и фазовый состав образцов, полученных из треххлористой сурьмы при 45°C [57]

| рН осаждения | Sb ₂ O ₃ , вес. % | Cl—, вес. % | Фазовый состав | Поверхность, м ² /г | D, Å |
|--------------|--|----------------|---|-----------------------------------|------|
| 1 | 83 | 11,8 | SbOCl | 0,12 | — |
| 2 | 87 | 10,8 | SbOCl | 0,8 | — |
| 3 | 99 | 0,2 | Sb ₂ O ₃ — валентинит | 1,9 | 5500 |
| 5 | 99 | 0,2 | Sb ₂ O ₃ — валентинит | 2,7 | 3900 |

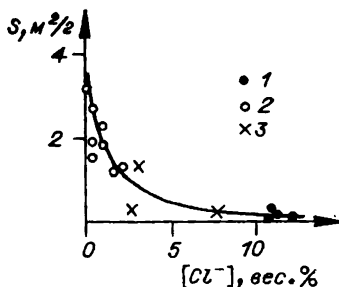
Примечание. Плотность образцов валентинита 5,67 г/

ные модификации: низкотемпературная ромбическая — валентинит и высокотемпературная кубическая — сенармонтит [56].

Исследование влияния условий получения на химический и фазовый состав, а также дисперсность образцов, полученных осаждением аммиаком из солянокислых растворов треххлористой сурьмы, показали, что образцы, осажденные при pH 3—5, содержат около 99% Sb₂O₃ и небольшое количество хлоридов (табл. 1.5). По данным рентгенофазового анализа, образцы имеют структуру низкотемпературной ромбической модификации трехокси сурьмы — валентинита. Размер областей когерентного рассеяния порядка 1000 Å. При более низких pH осаждения наблюдается резкое увеличение содержания хлоридов до 10—11%. Это может быть обусловлено тем, что при низких pH гидролиз SbCl₃ протекает преимущественно до хлорокиси. Действительно, сопоставление экспериментальных результатов, найденных при исследовании изучаемых образцов методами ИК-спектроскопии и рентгеновским, с известными из литературы [58] для чистой хлорокиси показало, что образцы, полученные при pH 1—2, представляют собой хлорокись сурьмы состава SbOCl. Содержание хлорокиси в осадке достигает 70%. Не обнаруживаемая рентгенофазовым анализом Sb₂O₃, вероятно, находится в аморфном состоянии [57].

Рис. 1.13. Влияние содержания хлорид-ионов на удельную поверхность образцов, полученных осаждением из треххлористой сурьмы [57].

1 — валентинит; 2 — хлорокись сурьмы; 3 — смесь валентинита и хлорокиси сурьмы.



Величина поверхности полученных образцов зависит от их состава. С увеличением содержания хлора от 0,1 до 12 вес. % поверхность уменьшается от 3,2 до 0,15 $\text{м}^2/\text{г}$ (рис. 1.13). Причем образцы, имеющие по данным рентгенофазового анализа структуру хлорокиси, обладают поверхностью менее 1 $\text{м}^2/\text{г}$. Образцы со структурой валентинита имеют более развитую поверхность, величина которой при уменьшении содержания хлора существенно возрастает. Продолжительность старения не оказывает влияния на величину поверхности образцов [57].

2.3. Гидроокись магния

Гидроокись магния может быть использована в качестве полупродукта для получения катализаторов, например медно-магниевого, для конверсии окиси углерода [59], активной окиси магния и др. Обычно гидроокись магния получают осаждением из растворов солей магния растворами щелочей. Образующийся осадок имеет кристаллическую структуру. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кристаллизуется в гексагональной слоистой решетке с параметрами: $a=3,1 \text{ \AA}$, $c=4,7 \text{ \AA}$, $c/a=1,51$ [60].

В работе [61] исследовано влияние рН, температуры и природы соли и осадителя на величину поверхности гидроокиси магния и содержание в ней примесей. Образцы готовили из растворов нитрата и хлорида магния осаждением гидроокисью натрия и аммиаком. Гидроокиси, осажденные аммиаком («аммиачные»), представляют собой белые порошки; полученные осаждением NaOH («натриевые») были гелеобразны. По данным рентгенофазового анализа, синтезированные образцы

Влияние условий осаждения на концентрацию катионов магния в маточном растворе, содержание анионов в осадке и дисперсность гидроокиси магния [61]

| Условия осаждения | | | Mg ²⁺ в маточ- ном рас- творе, г/л | Содержание в осадке, вес. % | | Поверх- ность, м ² /г | D*, Å |
|-------------------|----------------------|--------------------|--|-----------------------------------|------------------------------|--|-------|
| pH | температу- ра, °C | осадитель | | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | | |
| 9,6 | Комнатная | NaOH | 9,3 | — | 0,14 | 67 | 140 |
| 10 | » | | 2,2 | — | 0,10 | 80 | 170 |
| 11 | » | | 0,06 | — | 0,025 | 100 | 190 |
| 10 | 70 | | 0,04 | — | 0,11 | 47 | 270 |
| 11 | 70 | | 0,03 | — | 0,04 | 55 | 254 |
| 10 | Комнатная | NH ₄ OH | 16,9 | — | 0,14 | 40 | — |
| 9,6 | 70 | | 0,40 | — | — | 25 | 89 |
| 10 | 70 | | 0,30 | — | 0,12 | 35 | — |
| 10 | Комнатная | NaOH | 2,84 | 0,07 | — | 92 | 75 |
| 11 | » | | 0,15 | 0,05 | — | 101 | 121 |
| 9,6 | 70 | | 0,11 | 0,14 | — | 39 | 92 |
| 10,5 | 70 | | 0,01 | 0,08 | — | 63 | 92 |
| 11 | Комнатная | NH ₄ OH | 1,38 | 0,12 | — | 50 | 100 |
| 9,6 | 70 | | 0,31 | — | — | 21 | 210 |
| 11 | 70 | | 0,13 | 0,08 | — | 48 | — |

* Рассчитан по рентгеновским измерениям.

представляли собой гидроокись магния. Плотность образцов составляла 2,38 г/см³, что довольно близко к справочной величине. Исследованные образцы гидроокиси магния содержали лишь небольшие количества нитрат- или хлорид-ионов, что согласуется с результатами Ульянова [62].

Данные табл. 1.6 показывают, что на содержание анионов в исследуемых образцах в основном влияет pH осаждения: с повышением pH содержание анионов уменьшается. Существенное влияние условия осаждения оказывают также на содержание ионов магния в маточном растворе: для натриево-нитратных³ образцов при увеличении pH от 9,6 до 11 содержание магния в маточном растворе падает от 9,3 до 0,06 г/л. Для аммиачно-нитратного образца при pH 10 содержание Mg²⁺ составля-

³ В дальнейшем для краткости образцы, осажденные NaOH из хлористого магния, будем называть натриево-хлоридными, осажденные из NaOH и Mg(NO₃)₂ — натриево-нитратными, осажденные аммиаком — аммиачно-хлоридными и аммиачно-нитратными.

ет 16,9 г/л. При всех рН маточные растворы, полученные при осаждении аммиаком, содержат больше ионов магния, чем при осаждении NaOH, что связано с образованием комплексных солей магния. Маточные растворы, полученные при осаждении из нитратов, содержат больше ионов магния, чем хлоридные. Сопоставление полученных результатов с табличными данными [63] показывает, что в зависимости от условий осаждения содержание ионов магния в маточном растворе на 1—3 порядка больше, нежели в чистой воде. Вероятно, это обусловлено образованием легкорастворимых комплексных солей. Меньшее содержание ионов магния в маточных растворах, полученных при осаждении из $MgCl_2$, указывает на более легкую гидролизруемость основных хлоридов, чем основных нитратов.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что природа осадителя оказывает большое влияние на габитус частиц: частицы, образующие скелет «натриевой» гидроокиси, имеют иглообразную форму с длиной иглы около 1000 и толщиной 100 Å. Частицы «аммиачного» образца имеют форму тонких прозрачных пластинок толщиной около 200 Å и частиц дискообразной или сферической формы диаметром около 1000 Å. Кроме того, наблюдаются иглообразные частицы, представляющие собой сrostки более мелких. При внимательном рассмотрении снимков на краях пластинок видны очень маленькие частицы округлой формы диаметром около 50 Å.

По данным рентгенографического исследования, размер областей когерентного рассеяния натриево-хлоридной гидроокиси, осажденной как при комнатной температуре, так и при 70°C, равен примерно 100 Å. Такую же величину имеют области когерентного рассеяния аммиачно-хлоридного образца, осажденного при 20°C. С повышением температуры до 70° размер частиц возрастает до 210 Å. Размеры кристаллитов в натриевых образцах, осажденных из азотнокислой соли при комнатной температуре, несколько выше и при увеличении рН от 9,6 до 11 возрастают от 140 до 190 Å, а в полученных при 70° — до 250—270 Å.

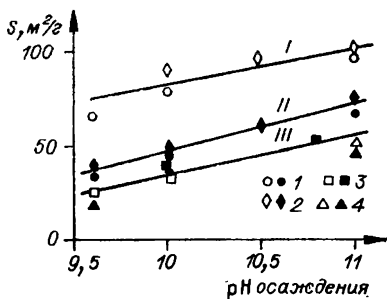


Рис. 1.14. Влияние pH осаждения на величину удельной поверхности гидроокиси магния [61].

I — образцы натриево-нитратные; 2 — натриево-хлоридные; 3 — аммиачно-нитратные; 4 — аммиачно-хлоридные; I — комнатная температура; II, III — 70°C.

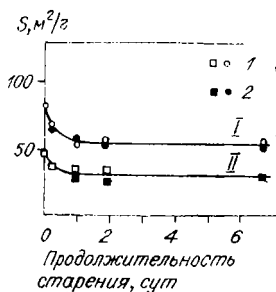


Рис. 1.15. Влияние продолжительности старения на величину удельной поверхности натриево-нитратной гидроокиси магния [61].

I — старение в маточном растворе; 2 — в дистиллированной воде; I — осаждение при комнатной температуре; II — при 70°C.

Проведенное Чалым и Зорей [64] исследование влияния природы соли и условий осаждения на дисперсность осадков показало, что при изменении анионов в ряду SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- размер кристаллитов, определенный рентгенографически, возрастает от 85 до 94 Å. Уменьшение концентрации реагентов и скорости осаждения также обуславливает уменьшение дисперсности частиц. Влияние природы анионов авторы объясняют уменьшением «радиуса» гидратированных анионов, благодаря чему снижаются стерические препятствия.

Величина поверхности гидроокиси магния зависит от pH осаждения, природы осадителя, а для натриевых образцов — и температуры. Во всех случаях повышение pH обуславливает увеличение размера поверхности. Напротив, повышение температуры от 20 до 70° при осаждении натриевых образцов приводит к уменьшению величины поверхности, а в случае аммиачных — не влияет. Величина поверхности аммиачных гидроокисей во всех случаях ниже поверхности натриевых и не зависит от температуры осаждения (рис. 1.14, табл. 1.6).

При старении осадка гидроокиси магния в течение суток как в дистиллированной воде, так и в маточном рас-

творе происходит уменьшение величины поверхности (рис. 1.15). Например, при старении натриевого образца, осажденного из азотнокислой соли при комнатной температуре и pH 10, удельная поверхность уменьшается от 80 до 50 м²/г (кривая I), а при 70° — от 45 до 30 м²/г (кривая II). Дальнейшее увеличение продолжительности старения до 7 суток не оказывает

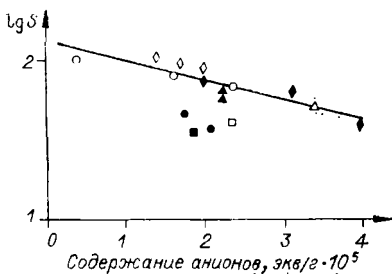


Рис. 1.16. Влияние содержания анионов на логарифм удельной поверхности гидроокиси магния [61]. Обозначения см. на рис. 1.14.

влияния на величину поверхности гидроокиси. Размер кристаллитов, определенный рентгенографически, при старении возрастает примерно в 2 раза [64]. По мнению Чалого [65], это обусловлено перекристаллизацией, при которой крупные частицы растут за счет растворения мелких. Выше было показано, что в случае силикагеля [44], гидроокиси двухвалентного олова [52] и трехокиси сурьмы [57] примеси основных или кислых солей обуславливают уменьшение поверхности. Более того, наблюдается линейная зависимость между логарифмом удельной поверхности и содержанием примеси — катионов в случае веществ кислотной природы и анионов в случае веществ основной природы. Аналогичная зависимость наблюдается и для $Mg(OH)_2$ (рис. 1.16). Точки, соответствующие натриево-хлоридным и аммиачно-хлоридным образцам, а также натриево-нитратным, полученным при 20°C, ложатся на одну прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный 2,1, откуда величина поверхности гидроокиси магния, не содержащей основных солей, равна 125 м²/г и средний размер кристаллитов D^0 равен $\sim 200 \text{ \AA}$.

При равном содержании анионов натриево-нитратные образцы, осажденные при 70°, и аммиачно-нитратные, полученные как при 20, так и при 70°, обладают поверхностью примерно в 2 раза меньшей, чем предыдущие. Угол наклона прямой к оси абсцисс (коэффициент α) составляет 0,12, что значительно меньше, чем для рассмотренных ранее гидроокисей.

Таким образом, из рис. 1.16 следует, что на величину поверхности гидроокиси магния существенное влияние оказывают природа анниона и температура осаждения: при одинаковом содержании анионов образцы, полученные из азотнокислой соли, обладают меньшей поверхностью, чем полученные из хлористой.

2.4. Гидроокись кадмия

Гидроокись кадмия может быть использована в качестве компонента для получения ряда катализаторов, например кальций-кадмийфосфатного для парофазной гидратации ацетилена в ацетальдегид [66]. Обычно гидроокись кадмия получают осаждением из солей растворами щелочей. Образующийся осадок легко кристаллизуется в такой же решетке, как и гидроокись магния.

Нами [61] было исследовано влияние pH и температуры осаждения на величину удельной поверхности гидроокиси кадмия, получаемой осаждением из азотнокислой соли едким натром. Образующиеся при осаждении белые порошки, по данным рентгенофазового анализа, представляют собой гидроокись кадмия. Содержание нитрат-ионов в исследуемых образцах невелико: 0,1—0,4 вес.% в образцах, осажденных при комнатной температуре. С повышением температуры осаждения до

Т а б л и ц а 1.7

Влияние условий осаждения на концентрацию катионов кадмия в маточном растворе, содержание нитрат-ионов в осадке и дисперсность гидроокиси кадмия [61]

| Условия осаждения | | Cd^{2+} в маточном растворе, г/л | NO_3^- в осадке, вес. % | Поверх- ность, м ² /г | $D^*, \text{Å}$ |
|-------------------|--------------------|---|--|--|-----------------|
| pH | температура, °C | | | | |
| 7,5 | Комнатная | — | 0,4 | 4 | 1000 |
| 8,5 | » | 0,29 | 0,13 | 11 | 1000 |
| 9,5 | » | 0,03 | 0,10 | 11 | 1000 |
| 7,5 | 70 | 0,40 | 0,016 | 7,3 | 520 |
| 8,5 | 70 | 0,05 | — | 9 | 450 |
| 12 | 70 | 0,04 | 0,015 | 15 | 480 |

* Рассчитан по рентгеновским измерениям.

70°C содержание нитрат-ионов в гидроокиси уменьшается на порядок. Следовательно, в изученных условиях образуется преимущественно одно соединение — гидроокись кадмия, что согласуется с данными работ [67, 68]. Концентрация ионов кадмия в маточном растворе сравнительно невелика и уменьшается при увеличении pH и температуры осаждения (табл. 1.7).

Электронно-микроскопические снимки образца, осажденного при pH 9,5 и комнатной температуре, показали, что частицы, образующие скелет гидроокиси кадмия, имеют форму правильных шестиугольников и стержней. Поперечник шестиугольников равен примерно 4000 Å, толщина стержней — 1000, а длина — 4000 Å. По краям крупных кристаллитов, так же как и в случае гидроокиси магния, видны очень мелкие округлые частицы размером 50 Å. Определенные рентгенографически размеры кристаллитов гидроокиси кадмия, осажденной при комнатной температуре и 70°C, равны 1000 и 500 Å соответственно.

Удельная поверхность гидроокиси кадмия с повышением pH и температуры возрастает от 4 до 15 м²/г. Так как одновременно наблюдается снижение содержания NO₃⁻, то увеличение поверхности может быть связано с уменьшением количества анионов. Однако количественную связь установить нельзя вследствие малых значений наблюдаемых изменений. Какой-либо зависимости между концентрацией ионов кадмия в маточном растворе, дисперсностью кристаллитов и величиной поверхности не наблюдается.

2.5. Механизм формирования поверхности легкокristализующихся гидроокисей

Характерной особенностью гидроокисей второй группы является их сравнительно низкая дисперсность; наибольшие величины поверхности, определенные по термодесорбции, находятся в пределах от 3 м²/г для Sb₂O₃ до 100 м²/г для Mg(OH)₂, а величины областей когерентного рассеяния составляют 1000 Å для Sb₂O₃, 500—1000 для Cd(OH)₂ и только для Mg(OH)₂ 100—200 Å. Содержание продуктов неполного гидролиза

Сравнение величин поверхности, определенных различными методами [61]

| Условия осаждения | | | | Поверхность (м ² /г), определенная методами | | |
|--------------------|-----------------------------------|-----|-----------------|--|-----------------------------|---------------|
| осадитель | исходная соль | pH | температура, °C | адсорбционным | электронно-микроскопическим | рентгеновским |
| NaOH | Mg(NO ₃) ₂ | 10 | 20 | 80 | 100 | 145 |
| NaOH | | 9,6 | 70 | 25 | — | 280 |
| NH ₄ OH | | 10 | 70 | 40 | 500 | 270 |
| NaOH | Cd(NO ₃) ₂ | 9,5 | 20 | 11 | 250 | 12,5 |
| NaOH | | 7,5 | 70 | 7,3 | — | 25 |

и влияние их на дисперсность сравнительно невелики, и поэтому максимальные значения величин поверхности S^0 и минимальные величины D^0 , полученные экстраполяцией к нулевому содержанию продуктов неполного гидролиза, мало отличаются от экспериментальных значений.

Можно было предполагать, что низкая дисперсность гидроокисей второй группы обусловлена их относительно высокой растворимостью, благодаря чему снижается пересыщение и скорость роста частиц по сравнению со скоростью их зарождения возрастает. Однако, как видно из табл. 1.6 и 1.7, в случае гидроокисей магния и кадмия, для которых имеются экспериментальные определения растворимости, обычно постулируемая зависимость между степенью пересыщения и дисперсностью [69, 70] не подтверждается: при изменении растворимости на 1—2 порядка величина поверхности изменяется незначительно, а размер областей когерентного рассеяния практически постоянен.

Сопоставление результатов определения величины поверхности по размерам частиц различными методами (табл. 1.8) показывает существование больших различий: размер поверхности, рассчитанной по величине наименьших частиц, наблюдаемых электронно-микроскопически, составляет около 500 м²/г для Mg(OH)₂ и 250 м²/г для Cd(OH)₂, что значительно больше рассчитанной по величине областей когерентного рассеяния и полученной из измерения адсорбции. Это говорит

о том, что измеряемая поверхность гидроокисей магния и кадмия образована крупными агрегатами мелких частиц, видимых на электронно-микроскопических снимках. Эти частицы примерно такой же величины, что и в случае силикагеля, но в отличие от последнего очень быстро срastaются, образуя более или менее крупные агрегаты. Имеется по крайней мере два вида агрегатов: сравнительно небольшие, включающие от 30 до нескольких тысяч первичных частиц. Эти вторичные частицы упакованы очень плотно и частично ориентированы, вследствие чего образуют области когерентного рассеяния, принимаемые за монокристалльные частицы. В свою очередь, эти вторичные частицы срastaются в более крупные агрегаты. В случае натриевого образца, образующего нитевидные агрегаты, величины поверхности, рассчитанные из рентгеновских и электронно-микроскопических данных, близки между собой и близки к величине поверхности гидроокиси, не содержащей анионов (см. табл. 1.8). В случае аммиачно-нитратной гидроокиси магния вторичные частицы срastaются в пластинки, образующие сравнительно крупные призматические кристаллиты размером в несколько тысяч ангстрем.

Из изложенного следует, что относительно невысокие поверхности гидроокисей металлов II группы обусловлены легкой кристаллизруемостью этих веществ, вследствие чего наряду с образованием первичных частиц имеет место ориентировочное срастание монокристалликов. Конечный размер поверхности определяется степенью срастания. Последняя возрастает с увеличением содержания продуктов неполного гидролиза.

3. ТРУДНОКРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ ГИДРООКИСИ

3.1. Оксигидрат пятивалентной сурьмы

Пятиокись сурьмы, так же как и Sb_2O_3 , может быть использована для приготовления катализаторов частичного окисления [48, 49, 53]. Кроме того, окислы сурьмы используются в качестве ионообменника [71].

Пятиокись сурьмы получают различными способами: гидролизом пятихлористой сурьмы, осаждением из пи-

роантимоната калия азотной кислотой, ионообменом из K_3SbO_4 [72]. При гидролизе пятихлористой сурьмы и осаждении из пироантимоната калия образуются рентгеноаморфные осадки пятиокиси сурьмы, переходящие при старении в кристаллические порошки. При увеличении температуры старения и концентрации Sb_2O_5 в суспензии кристаллизация ускоряется. При температурах 90—95°C гидролиз пятихлористой сурьмы приводит к образованию стекловидной пятиокиси сурьмы. На рентгенограммах таких образцов видны линии ($d=3,28; 2,63; 1,72; 1,64; 1,38 \text{ \AA}$), указывающие на присутствие нового соединения, отличного от кристаллической пятиокиси сурьмы [72]. Гидролиз пятихлористой сурьмы в присутствии аммиака приводит к получению осадков, которые, по крайней мере частично, кристаллически [57]. Если пятиокись сурьмы получают ионообменом из пироантимоната калия, то вначале образуется растворимая α -форма пятиокиси сурьмы, переходящая при старении в течение 24—28 ч в нерастворимую β -форму. Осадок вначале рентгеноаморфен, но при старении в маточнике на рентгенограммах появляются линии, интенсивность которых со временем возрастает [73].

Осадки, полученные гидролизом, представляют собой гидратированную пятиокись сурьмы состава $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где n зависит от условий приготовления. С увеличением температуры гидролиза, продолжительности старения и температуры сушки содержание воды в образцах уменьшается. Различное значение n влияет на

Таблица 1.9

Влияние условий осаждения на величину поверхности нестаревших образцов пятиокиси сурьмы [57]

| Условия осаждения | | Поверхность, m^2/g | $D, \text{ \AA}$ | Условия осаждения | | Поверхность, m^2/g | $D, \text{ \AA}$ |
|-------------------|----|----------------------|------------------|-------------------|----|----------------------|------------------|
| температура, °C | pH | | | температура, °C | pH | | |
| 45 | 1 | 34,6 | 540 | 45 | 9 | 8,6 | 2150 |
| 45 | 2 | 1,2 | 15 500 | 85 | 1 | 41,0 | 460 |
| 45 | 5 | 24,0 | 780 | 85 | 3 | 5,7 | 3300 |
| 45 | 7 | 33,3 | 560 | 85 | 7 | 35,0 | 525 |

распределение интенсивностей линий на рентгенограммах гидратированной пятиокиси сурьмы [72, 74].

По данным химического анализа образцов, полученных осаждением аммиаком из солянокислых растворов SbCl_5 , они содержат лишь десятые доли процента ионов хлора: содержание Sb_2O_5 составляло $93 \pm 0,5$ вес.%. Данные ИК-спектроскопии показали, что по крайней мере часть воды находится в виде гидроксильных групп. Межплоскостные расстояния у образцов в пределах точности измерений согласуются с известными из литературы для пятиокиси сурьмы. Однако интенсивность некоторых линий несколько отличается. Сопоставляя результаты химического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что осадки, образующиеся при гидролизе SbCl_5 аммиаком, представляют собой гидратированную (оксигидрат) пятиокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,5$. Различие в интенсивности линий на дифрактограммах по сравнению с литературными данными, по-видимому, обусловлено различным содержанием «воды» в образцах.

Размер частиц по уширению линий на дифрактограммах независимо от условий осаждения равен примерно 100 \AA [57].

Результаты измерений величины поверхности показали отсутствие определенной зависимости ее от pH и температуры осаждения. Величина частиц, рассчитан-

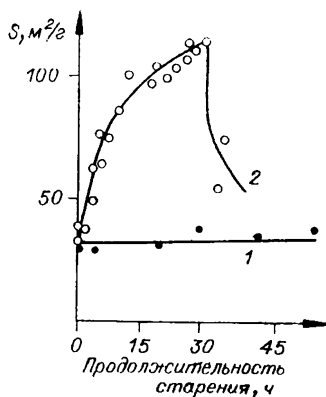


Рис. 1.17. Влияние продолжительности старения в маточном растворе (1) и дистиллированной воде (2) на величину удельной поверхности пятиокиси сурьмы [57].

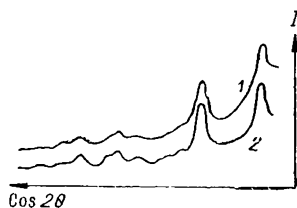


Рис. 1.18. Дифрактограммы пятиокиси сурьмы до (1) и после старения в воде в течение 24 ч (2) [57].

ная из адсорбционных данных, колеблется от нескольких сотен до нескольких тысяч ангстрем (табл. 1.9).

Старение осадка в маточном растворе не оказывает влияния на величину поверхности образцов (рис. 1.17, кривая 1). В противоположность этому при старении образца, отмывого в дистиллированной воде, происходит резкое изменение величины поверхности. Так, при увеличении продолжительности старения от 0 до 24 ч удельная поверхность возрастает от 30 до 110 м²/г. Размер частиц, вычисленный из величины удельной поверхности, уменьшается примерно от 500 до 160 Å. Дальнейшее увеличение продолжительности старения до 36 ч приводит к уменьшению поверхности (см. рис. 1.17, кривая 2).

Изменения фазового состава образца в зависимости от продолжительности старения обнаружено не было (рис. 1.18). Размеры кристалликов, определенные рентгенографически, для исходного образца равнялись 115 Å, а для старевшего — 130 Å, т. е. различались мало.

Таким образом, размер кристалликов, определенный рентгенографически, и, следовательно, величина поверхности «первичных» частиц не зависят от продолжительности старения в воде. В противоположность этому величина поверхности, измеренная по десорбции аргона, сильно изменяется. Это свидетельствует о том, что различие в величине поверхности исходного и старевшего образцов обусловлено не «диспергацией» частиц, а изменением плотности их упаковки.

Наблюдаемые явления можно объяснить, предположив, что при осаждении образуется часть аморфной фазы, которая со временем кристаллизуется. При сушке аморфная фаза цементирует кристаллики в агрегаты настолько плотные, что по десорбции аргона измеряется только внешняя поверхность конгломератов. При старении в воде происходит кристаллизация аморфной фазы, вследствие чего количество «связующего» уменьшается и конгломераты более или менее полно разрушаются. Вследствие этого размеры частиц, рассчитанные из рентгеновских и адсорбционных измерений, сближаются. Этим же, по-видимому, объясняется и отсутствие закономерного изменения величины поверх-

ности от условий осаждения. Можно думать, что величина поверхности гидратированной окиси сурьмы определяется степенью кристаллизации аморфной фазы, которая зависит от продолжительности промывки, трудно регулируемой в лабораторных условиях.

3.2. Гидратированная двуокись олова

Двуокись олова может быть использована в качестве компонента катализаторов парциального окисления углеводородов [48, 49] и как ионообменник [75]. Гель двуокиси олова обладает амфотерными свойствами, вследствие чего способен сорбировать из раствора как анионы, так и катионы. Из щелочной среды он сорбирует катионы, количество которых с повышением pH раствора возрастает, из кислой среды сорбирует анионы [75, 76].

Так называемая «оловянная кислота», продуктом обезвоживания которой является SnO_2 , существует в двух модификациях: α - и β -форме. Первая образуется при взаимодействии холодных растворов солей олова с раствором едкого натра или станната с кислотой в виде объемистого геля, растворимого в кислотах и щелочах. β -Оловянная кислота образуется при старении α -формы или при окислении металлического олова горячей азотной кислотой в виде белого порошка, нерастворимого в кислотах и щелочах. Исследование рентгеновским методом и с помощью эффекта Мессбауэра позволило заключить, что α - и β -оловянные кислоты являются двуокисью олова, на поверхности частиц которой находятся молекулы воды. Формы оловянных кислот различаются содержанием воды: α -форма более гидратирована [77, 78].

Влияние условий получения на величину поверхности изучено в работе [79]. Образцы получали осаждением из растворов четыреххлористого олова едким натром и из станната натрия соляной кислотой при постоянных pH и температуре. Полученные осадки имели вид белых гелей. Все образцы представляли собой слабоокристаллизованную двуокись олова. Химический анализ показал, что независимо от температуры осаждения и природы исходных веществ образцы, полученные при pH 1—2, содержали сотые доли процента, а при более высо-

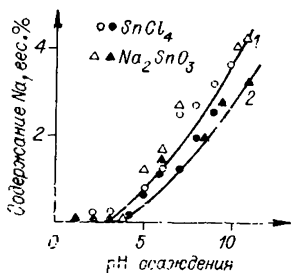


Рис. 1.19. Влияние pH осаждеия на содержание катионов натрия в образцах двуокиси олова, осаждеенных при 20 (1) и 70°C (2) (по данным [79]).

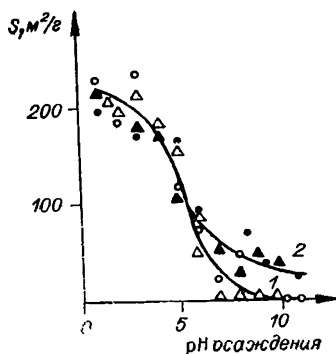


Рис. 1.20. Влияние pH осаждеия на удельную поверхность двуокиси олова при комнатной температуре (1) и 70°C (2) [79]. Обозначения точек см. на рис. 1.19.

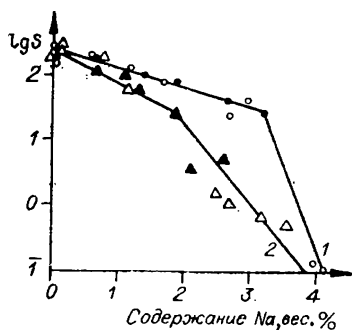


Рис. 1.21. Зависимость логарифма удельной поверхности двуокиси олова, осаждеенной из четыреххлористого олова (1) и станната натрия (2), от содержания натрия [79]. Обозначения точек см. на рис. 1.19.

ких рН — тысячные доли процента хлор-иона. Следовательно, если двуокись олова, полученная в указанных условиях, и обладает анионообменными свойствами, то весьма слабыми.

Содержание ионов натрия в полученных осадках значительно больше, чем хлора, и определяется величиной рН осаждения. Как видно из рис. 1.19, образцы, полученные при рН 1—3, содержат всего сотые доли процента ионов натрия. При рН 4 содержание катионов резко возрастает, а при рН 10—11 достигает 3—4 вес. %. При одном и том же рН образцы, осажденные при 70°, содержат меньше катионов, чем полученные при 20°.

Значение рН при осаждении оказывает большое влияние на величину поверхности образцов: независимо от природы исходных веществ с повышением рН величина поверхности уменьшается (рис. 1.20). Интенсивность снижения зависит от температуры осаждения: при 20°C увеличение рН от 1,5 до 10,5 уменьшает поверхность от 240 до 0,05 м²/г (кривая 1). При 70°C зависимость величины поверхности от рН осаждения менее резкая: с повышением рН от 1,5 до 11 величина поверхности уменьшается от 240 только до 30 м²/г (кривая 2). Сопоставление рис. 1.19 и 1.20 показывает, что для SnO₂, так же как и для SiO₂, имеет место обратная зависимость между величиной поверхности ксерогеля и содержанием катионов в нем. Во всех случаях с увеличением содержания натрия в ксерогеле величина поверхности его снижается (рис. 1.21). В области малых содержаний Na, примерно до 0,2 вес. %, образцы, полученные обоими методами, в пределах точности эксперимента обладают одинаковыми поверхностями. Однако при более высоких содержаниях Na между образцами, полученными из разных исходных материалов, появляются различия. В случае образцов, полученных гидролизом SnCl₄, точки удовлетворительно укладываются на одну ломаную линию (кривая 1). При содержании натрия до 3,2 вес. % тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен приблизительно 0,6; при большем содержании натрия угол наклона резко возрастает до 6. Для образцов, полученных гидролизом станната натрия, при содержании Na до 1,9 вес. % тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен 1,2; при большем содержании Na угол наклона возрастает до 3 (кривая 2). При одинаковом содержа-

нии натрия образцы, полученные из станната натрия, обладают меньшей поверхностью, чем осажденные из четыреххлористого олова (см. рис. 1.21).

Наблюдаемое влияние природы исходного вещества на зависимость между величиной поверхности и содержанием натрия, вероятно, можно объяснить тем, что полная перестройка первичной структуры при гидролизе происходит только при $\text{pH} < 3$, при более высоких pH гидролиз станната натрия протекает не полностью, вследствие чего структуры осадков, полученных обоими методами, различаются.

При содержании натрия, близком к нулю, величина поверхности SnO_2 составляет около $250 \text{ м}^2/\text{г}$, а величина элемента структуры, соответствующая этой поверхности, — около 40 \AA . Близкое значение диаметра кристаллитов найдено из рентгеновских данных для образцов, полученных различными способами и имеющих поэтому разную величину поверхности. Это показывает, что частицы, образующие поверхность, являются агрегатами кристаллитов диаметром 40 \AA . Агрегации частиц размером 40 \AA способствуют примеси натрия.

3.3. Гидроокись титана

Гидроокись титана служит полупродуктом для получения ряда катализаторов, например, превращения спиртов и циклических углеводов [80]⁴.

Гидроокись титана получают взаимодействием растворов солей четырехвалентного титана с растворами щелочей, аммиака, карбонатов, щелочных металлов и термическим гидролизом растворов солей титана [83]. При взаимодействии раствора серноокислого титана с раствором едкого натра при $\text{pH} 2\text{--}6$ образуется основная соль состава TiOSO_4 . При гидролизе четыреххлористого титана в интервале $\text{pH} 3\text{--}8$ получается основная соль переменного состава. Только при более высоких pH образуется гидроокись титана [84].

⁴ Благодаря высокой красящей способности двуокиси титана ее применяют в качестве красителя в производстве пластических масс, искусственного волокна, а также в бумажной и лакокрасочной промышленности [81]. Кроме того, гидроокись титана используется как ионообменник [82].

По вопросу о природе гидроокиси титана единого мнения нет: одни исследователи [85, 86] приписывают гидроокиси титана формулу $\text{TiO}(\text{OH})_2$, другие [83] — $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n зависит от условий старения и сушки. Это, вероятно, свидетельствует о неустойчивости гидроокиси титана $\text{Ti}(\text{OH})_4$, вследствие чего образуются менее гидратированные формы ее.

Гидроокись титана амфотерна, обладает большой адсорбционной способностью, сорбируя как катионы, так и анионы. Поэтому образцы гидроокиси титана обычно загрязнены примесями. Содержание примесей зависит от pH осаждения, химической природы осадителя и аниона соли титана. Так, в образцах, полученных взаимодействием сернокислого титана с едким натром, с увеличением pH от 3 до 6 содержание ионов SO_4^{2-} уменьшается от 4,3 вес. % практически до нуля. Содержание катионов натрия в образцах, осажденных при pH 3—5, практически равно нулю, повышение pH до 12 приводит к увеличению содержания натрия до 5,5 вес. % [87]. Образцы, полученные взаимодействием TiCl_4 с раствором аммиака при постоянном pH 3—9, содержали от 0,3 до 0,03 вес. % хлорид-ионов и от 1 до 3 вес. % ионов аммония (табл. 1.10) [88].

Свежеосажденная гидроокись титана, по электронно-микроскопическим данным [89, 90], состоит из шарооб-

Т а б л и ц а 1.10

Влияние условий осаждения на величину поверхности гидроокиси титана и содержание примесей в образцах (осадитель — NH_4OH) [88]

| Номер образца | Условия осаждения | | Поверхность, м ² /г | Содержание в осадке, вес. % | |
|---------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| | pH | температура, °C | | Cl^- | NH_4^+ |
| 8 | 3 | Комнатная | 234 | — | 1,03 |
| 18 | 4 | » | 258 | 0,28 | 1,58 |
| 19 | 5 | » | 271 | 0,18 | 1,96 |
| 20 | 6 | » | 310 | 0,11 | 2,20 |
| 9 | 7 | » | 346 | 0,04 | 2,50 |
| 21 | 9 | » | 376 | 0,04 | 3,35 |
| 6 | 3 | 70 | 274 | 0,12 | 0,84 |
| 15 | 4 | 70 | 294 | 0,08 | 1,71 |
| 16 | 5 | 70 | 324 | 0,08 | 1,85 |
| 17 | 6 | 70 | 370 | 0,05 | 2,32 |
| 7 | 7 | 70 | 360 | 0,03 | 3,12 |

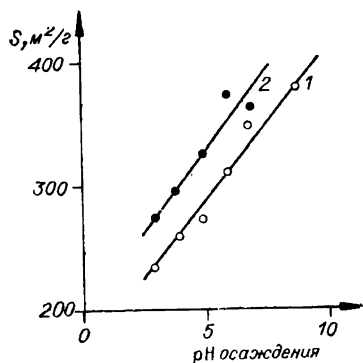


Рис. 1.22. Зависимость удельной поверхности гидроокиси титана от pH осаждения при комнатной температуре (1) и 70°C (2) [88].

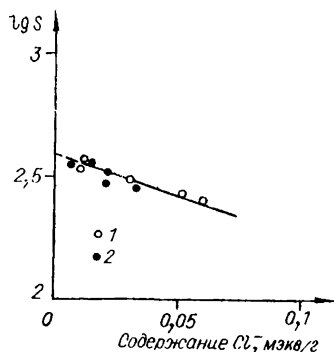


Рис. 1.23. Зависимость логарифма удельной поверхности гидроокиси титана от содержания хлорид-ионов [88].

1 — осаждение при комнатной температуре; 2 — при 70°C.

разных непористых частиц, агрегирующих в цепи и гроздь. Поверхность ее образована внешней поверхностью частиц геля размером 30—60 Å [91] и, по данным различных авторов, колеблется от 250 до 500 м²/г [84, 87, 88, 92, 93].

В нашей работе [88] показано, что величина удельной поверхности гидроокиси титана, полученной осаждением из раствора четыреххлористого титана аммиаком при постоянных pH и температуре, с повышением pH осаждения возрастает (см. табл. 1.10). Для образцов, осажденных при комнатной температуре, с повышением pH осаждения от 3 до 9 удельная поверхность возрастает от 230 до 376 м²/г (рис. 1.22, кривая 1). Абсолютное значение величин поверхности образцов, осажденных при 70°C, на 30—40 м²/г больше (кривая 2).

Из табл. 1.10 видно, что с увеличением pH удельная поверхность и содержание катионов аммония возрастают, а содержание хлоридов уменьшается. Сопоставление результатов измерения поверхности образцов 6 и 20, а также 21 и 17, в которых содержание ионов хлора очень близко, а содержание ионов аммония сильно различается, показывает, что изменение содержания NH_4^+

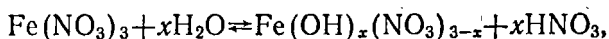
в геле не оказывает заметного влияния на величину поверхности и, следовательно, наблюдаемый рост ее обусловлен уменьшением содержания основного хлорида. На рис. 1.23 нанесены значения логарифма величины поверхности в зависимости от содержания хлорид-ионов. Видно, что экспериментальные точки ложатся на одну и ту же прямую, т. е. между рассматриваемыми величинами существует линейная зависимость, выражаемая уравнением $\lg S = \lg S^0 - \alpha [\text{Cl}^-]$. Величина поверхности образца, не содержащего хлорид-иона (S^0), равна приблизительно 400 м²/г, откуда размер частиц, образующих поверхность, составляет 45 Å. Коэффициент α примерно равен 10. В работах [92, 93] при изучении структуры гидроокиси титана, полученной гидролизом тетраалкоголятов титана в различных средах, гидроокись в зависимости от условий осаждения могла содержать примеси как анионов, так и катионов. Максимальное значение величины поверхности составляло около 500 м²/г у образца, полученного гидролизом бензольного раствора *n*-бутилата титана аммиаком при рН 4,9 и содержащего только 0,1% Cl^- . При высоких рН величина поверхности быстро уменьшается и при рН 10,5 составляет всего 5,5 м²/г. Авторы связывают это с тем, что осадок в этих условиях содержит около 7 вес. % натрия, который может находиться как в адсорбированном виде, так и, что более вероятно, входить в структуру в виде титаната натрия.

Значительное влияние содержания анионов и катионов на величину поверхности было установлено также Бонзаком [87], который нашел, что в зависимости от рН удельная поверхность гидроокиси титана, полученной осаждением из сернокислой соли едким натром, проходит через максимум. Максимальное значение поверхности, равное 420 м²/г, наблюдается при рН 6. При рН ниже 4 и выше 10 удельная поверхность становится меньше 2 м²/г. Такой вид зависимости связан с высоким содержанием сульфат-ионов при низких рН и с высоким содержанием катионов натрия при повышенных рН. Вычисленный по данным рассматриваемой работы коэффициент α , характеризующий чувствительность поверхности к содержанию сульфат-ионов, равен примерно 8, а по отношению к катионам натрия — 3.

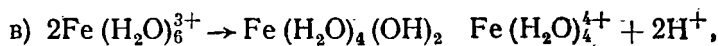
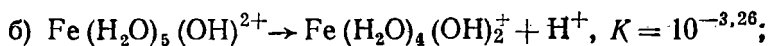
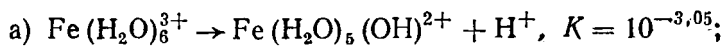
Чертовым с соавт. [94] исследовано влияние температуры и продолжительности гидротермальной обработки на удельную поверхность гидроокиси титана. Исходный образец гидроокиси титана обладал поверхностью 450 м²/г. При одной и той же продолжительности обработки (3 ч) с увеличением температуры от 100 до 400°С удельная поверхность уменьшается от 262 до 41 м²/г. При одной и той же температуре поверхность уменьшается с увеличением длительности обработки. Авторы отмечают, что при гидротермальной обработке исходная аморфная гидроокись титана кристаллизуется в виде анатаза. При этом структура переходит из глобулярной в губчатую.

3.4. Гидроокись железа

Гидроокись железа является катализатором орто — пара-превращений водорода [95], а также исходным веществом для синтеза ряда важных катализаторов, например конверсии окиси углерода, дегидрирования углеводородов и др. [96]. Гидроокись железа обычно получают осаждением из солей растворами гидроокисей щелочных металлов или аммиаком. При растворении в воде соли железа быстро гидролизуются. По мнению Спиро и соавт. [97], гидролиз протекает следующим образом:

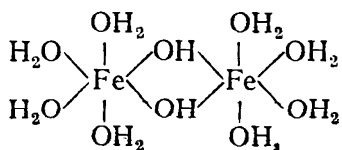


где $x = 2,4 \pm 0,1$. С течением времени продукты гидролиза конденсируются, образуя комплекс $[\text{Fe}(\text{OH})_y \cdot (\text{NO}_3)_{3-y}]_n$, в котором значения y и n зависят от условий: температуры, pH и возраста системы. Коттон и Уилкинсон [98] приводят следующую схему процессов гидролиза и конденсации ионов железа:



$$K = 10^{-2,91}.$$

Структуру двухъядерного комплекса можно представить в виде



При увеличении pH глубина конденсации возрастает и со временем система превращается в золь, который затем коагулирует.

Относительно химического состава и степени гидратированности ($\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) коагеля мнения исследователей расходятся: одни авторы считают, что при осаждении образуется тригидрат — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [99, 100], другие обнаруживают более или менее окристаллизованные гидроокиси α - и γ - FeOOH — гематит, лепидокрокоит и даже гетит α - Fe_2O_3 [101, 102]. По-видимому, наиболее близки к истине результаты работы Мелешко [103], который показал, что степень окристаллизованности гидроокиси железа зависит от температуры: осадок, полученный при температуре $+2^\circ$ и ниже, имеет состав $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Разноречивость результатов различных авторов, по-видимому, свидетельствует о неустойчивости тригидрата, в результате которой с повышением температуры и увеличением времени жизни осадка происходит превращение его в менее гидратированные формы.

При старении в маточном растворе свежесосажденная гидроокись железа кристаллизуется в виде гематита при низких pH и высоких температурах и в виде гетита при высоких pH и низких температурах [104—107]. В случае замены воды гидрогеля органическими жидкостями, например ацетоном или бензолом, кристаллизация не наблюдалась [108]. Швертман [104, 105] считает, что кристаллизация гетита и гематита протекает через стадию растворения. По мнению Буянова с сотр. [108—110], образование кристаллических форм при старении рентгенаморфной гидроокиси железа происходит по механизму «ориентированного наращивания», заключающегося в образовании «зародышей» внутри каждой из частиц осадка, превращении зародышей в «центры кристаллизации», имеющие большую степень упорядочен-

Таблица 1.11

Влияние условий осаждения на скорость кристаллизации гидроокиси железа и энергию активации процесса кристаллизации [111]

| pH \ T, °C | | | | pH \ T, °C | | | |
|--|-------|-------|-----|------------------------------|------|-----|------|
| | 4 | 8 | 12 | | 4 | 8 | 12 |
| Скорость кристаллизации, сут ⁻¹ | | | | Энергия активации, ккал/моль | | | |
| 20 | 0,005 | 0,043 | 0,2 | 20—40 | 23,8 | 8,8 | 12,1 |
| 40 | 0,071 | 0,14 | 1,0 | 40—80 | 11,8 | 8,8 | 12,1 |
| 80 | 0,5 | 1,0 | 8 | | | | |

ности структуры, и ориентированном наращивании зародышей на центры кристаллизации.

Полуколичественная характеристика скорости кристаллизации гидроокиси в зависимости от условий осаждения представлена в табл. 1.11, составленной нами по данным, приведенным в диссертации Рыжака [111]. Скорость кристаллизации определялась величиной, обратной времени, необходимого для достижения «среднеокристаллизованного» состояния, под которым понимали состояние осадка, характеризующееся «достаточно полной для проведения фазового анализа дифракционной картиной и началом образования крупных кристаллов» [111].

Из табл. 1.11 видно, что увеличение pH и температуры обуславливает существенное повышение скорости кристаллизации. Однако интенсивность увеличения скорости кристаллизации при увеличении pH и температуры уменьшается. Например, при 20°C увеличение pH от 4 до 12 повышает скорость кристаллизации в 40 раз, а при 80°C — только в 16 раз. Повышение температуры от 20 до 80°C при pH 4 обуславливает увеличение скорости кристаллизации на 2 порядка, а при pH 12 — только в 40 раз.

Линейная зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры наблюдается при pH 12 и 8 (рис. 1.24). При pH 4 линейная зависимость не имеет места: угол наклона линий в интервале 20—40°C значительно больше, чем в интервале 40—80°C. Значения энергии активации, рассчитанные по рис. 26, приведены в табл. 1.11. При повышении pH и температуры значения энергии активации значительно снижаются, что ука-

зывает на изменение лимитирующего этапа. Весьма возможно, что при этом заметную роль играют процессы транспорта аморфной фазы к центрам кристаллизации.

Проведенное Буяновым и соотр. [107, 111] исследование фазового состава и дисперсности гидроокиси и окиси железа показало, что свежееосажденная гидроокись состоит из рентгеноаморфных частиц размером до нескольких тысяч ангстрем, которые, в свою очередь, являются агрегатами мелких частиц размером 30—40 Å. Близкие по размерам первичные частицы обнаружены также в работе ван Гиссена [112], который нашел, что нестаревшая гидроокись состоит из частиц диаметром 20—30 Å.

Величина поверхности свежееосажденной гидроокиси железа в основном определяется размером этих мелких частиц и по данным различных авторов [107, 108, 112—114] составляет 300—400 м²/г.

В предыдущих разделах было показано, что для силикагеля и других гидроокисей наблюдается влияние содержания продуктов неполного гидролиза на величину поверхности ксерогеля. Для выяснения влияния основных солей на величину поверхности гидроокиси железа нами исследовано влияние условий осаждения на содержание ионов хлора и величину поверхности гидроокиси, получаемой взаимодействием растворов хлорного железа и едкого натра или аммиака [114]. Результаты приведены в табл. 1.12, из которой видно, что в исследованном интервале pH и температур содержание основных солей в промытых осадках сравнительно невелико и с повышением pH и температуры снижается. При содержании ионов хлора менее 4 вес. % величина поверхности практически постоянна. Существенное уменьшение

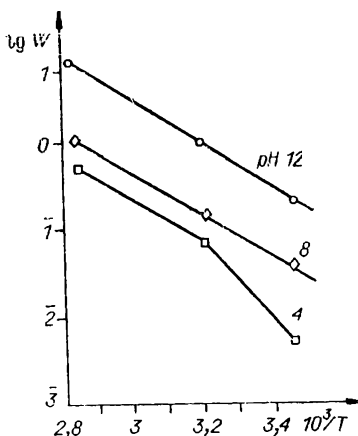


Рис. 1.24. Зависимость логарифма скорости кристаллизации гидроокиси железа от обратной температуры (по данным [111]).

Таблица 1.12

Влияние условий осаждения на величину поверхности образцов гидроокиси железа и содержание анионов хлора в них [114]

| рН | Условия осаждения | | Поверхность, м ² /г | Cl ⁻ , вес. % |
|----|-------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | температура, °С | осадитель | | |
| 6 | Комнатная | NH ₄ OH | 312 | 0,93 |
| 7 | » | | 300 | 0,15 |
| 8 | » | | 340 | 0,26 |
| 9 | » | | 295 | 0,01 |
| 10 | » | | 310 | 0,014 |
| 7 | » | | 320 | 0,80 |
| 7 | » | | 300 | 0,67 |
| 6 | 70 | | 315 | 1,00 |
| 7 | 70 | | 292 | 0,022 |
| 8 | 70 | | 320 | 0,016 |
| 9 | 70 | | 310 | 0,022 |
| 6 | Комнатная | NaOH | 305 | 0,83 |
| 8 | » | | 320 | 0,018 |
| 10 | » | | 295 | 0,066 |

Примечание. Промывка — 32 л на 100 г Fe₂O₃. Образец 10 получен приливанием раствора аммиака к раствору хлорного железа, конечное рН равно 7; образец 11 получен приливанием раствора хлорного железа к раствору аммиака, конечное рН равно 7.

величины поверхности наблюдалось для образцов, недостаточно отмытых и потому содержащих значительные количества хлористого аммония.

Значительное уменьшение величины поверхности по сравнению с максимальной наблюдали также Буяцов с сотр., исследовавшие влияние степени отмытки от NH₄NO₃ на величину поверхности ксерогеля гидро-

Таблица 1.13

Размеры (в Å) игольчатых частиц α-FeOOH, полученной в различных условиях после 10 сут старения [107]

| Температура, °С | рН 12 | | рН 14 | |
|-----------------|-------|---------|-------|---------|
| | Длина | Толщина | Длина | Толщина |
| 20 | 1250 | 150 | 2000 | 100 |
| 40 | 2600 | 250 | — | — |
| 80 | 3100 | 240 | 10000 | 40 |

оксида железа. Авторы показали, что NO₃⁻ в ксерогеле находится в двух формах: в виде нитрата аммония и в виде основных нитратов железа. Промывка образцов после сушки хотя и обуславливает увеличение размера поверхности, однако не позволяет достигнуть макси-

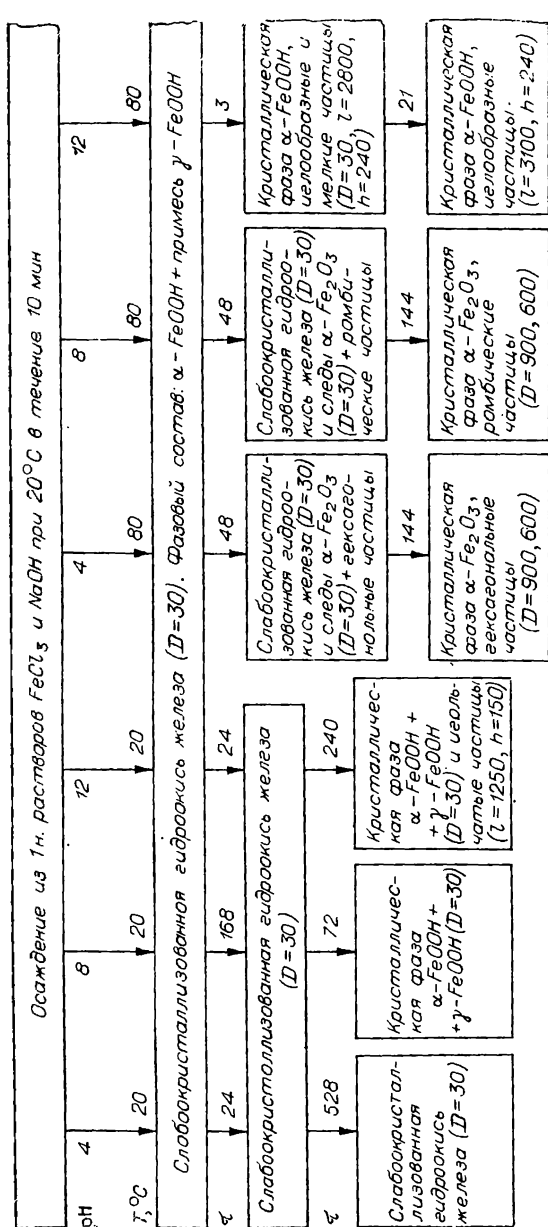


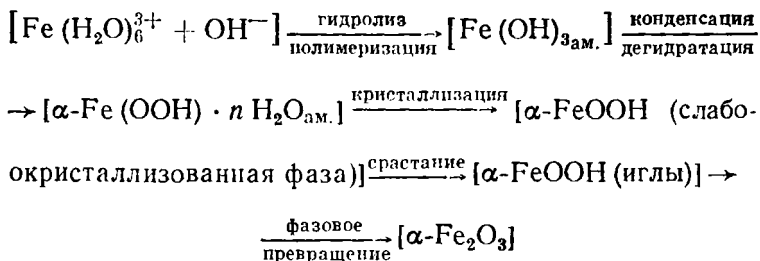
Рис. 1.25. Влияние условий осаждения и старения на свойства гидроокиси и окиси железа (по данным [107]).
 Размерность: D, l, h — Å; S — $\text{м}^2/\text{г}$; τ — ч (время старения).

мального значения, характерного для ксерогеля, полученного из хорошо отмытого гидрогеля [115].

Кристаллизация, происходящая при старении свежесажженной гидроокиси железа в маточном растворе, обуславливает образование игольчатых частиц гетита и ромбических или гексагональных частиц гематита. Размеры частиц образующихся кристаллических фаз зависят от условий старения (табл. 1.13). Например, при pH 12 и температуре 20°C образуются игольчатые кристаллы гетита длиной 1250 и шириной 150 Å; при pH 14 и 80°C иголки имеют длину 2000 и ширину 100 Å. Последние агрегируются в частицы веретенообразной формы [109, 111].

Более подробно влияние условий старения на фазовые превращения гидроокиси железа и дисперсность образующихся кристаллических продуктов представлено на рис. 1.25. Видно, что во всех случаях размеры видимых на электронно-микроскопических снимках частиц кристаллических форм намного превышают размеры частиц свежесажженной гидроокиси. Электронно-микроскопическое [111] и особенно электронно-графическое [116] исследования показали, что крупные кристаллы являются сростками частиц, минимальный диаметр которых составляет 40 Å.

Механизм формирования поверхности гидроокиси железа. На основании опубликованных работ различных авторов можно составить представление о механизме формирования структуры гидроокиси железа:



Можно думать, что скорость гидролиза солей Fe^{3+} велика и потому осадки, полученные при $\text{pH} \geq 6$, содержат малое количество основных солей. Молекулы гид-

роокиси, возникшие в процессе гидролиза, быстро полимеризуются, образуя сферические частицы диаметром 30—40 Å, которые объединяются в крупные агрегаты размером в несколько тысяч ангстрем. Следующим этапом превращений, претерпеваемых гидроокисью, является взаимодействие между звеньями полимерной молекулы, в результате которого происходит конденсация, сопровождающаяся образованием кислородных мостиков между атомами железа и отщеплением воды. В обычных условиях скорости этих процессов велики, этим объясняется, что состав, соответствующий $\text{Fe}(\text{OH})_3$, находят только в осадках, полученных при температурах около 0°C. В осадках, образовавшихся при более высоких температурах, к моменту определения процесс конденсации успевает зайти более или менее далеко, в результате чего исследователи находят различные степени гидратации [114, 115].

Можно полагать, что образовавшаяся моногидроокись аморфна и только с течением времени происходит упорядочение, в результате которого возникает вначале слабо, а затем хорошо окристаллизованная фаза $\alpha\text{-FeOON}$. Одновременно с процессом кристаллизации и, по-видимому, как его следствие, происходит распад крупных агрегатов, образовавшихся на первой стадии процесса. Примечательно, что, несмотря на значительные изменения химического состава, размер первичных частиц практически не меняется. Это, видимо, указывает на то, что кристаллизация гетита протекает в твердой фазе, без перехода молекул FeOON в раствор.

Образовавшийся в результате кристаллизации и распада крупных агрегатов высокодисперсный слабоокристаллизованный гетит срастается в сравнительно крупные иглообразные кристаллы так же, как это имеет место и при кристаллизации гидроокиси алюминия. Однако детальное рассмотрение электронно-микроскопических снимков недолго старевших образцов позволяет различить, что иглы состоят из первичных частиц; кроме того, расчет величины поверхности по геометрическим размерам игловок дает заниженные значения. Например, для образца, осажденного при pH 12 и 80°C и старевшего в течение 3 ч, расчетная величина поверхности составляет 43,7 м²/г, а определенная адсорбционным методом — 75—80 (см. рис. 1.25). Это показывает,

что возникающие в таких условиях кристаллиты недостаточно совершенны: между первичными частицами сохраняются промежутки, образующие систему микропор. Через 21 ч старения при этих же условиях различие между геометрической и адсорбционной величинами поверхности исчезает; следовательно, с течением времени структура кристаллитов совершенствуется.

Старение при 80°C и pH 4 и 8 обуславливает дальнейшее обезвоживание плохо окристаллизованной гидроокиси и превращение ее из гетита в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — гематит. При этом образуются не иглообразные, а ромбические или гексагональные частицы диаметром 900 и 600 Å, также представляющие собой сростки первичных частиц. Сопоставление величин поверхности, полученных адсорбционным методом и из геометрических размеров частиц, показало, что в первом случае поверхность в несколько раз больше. Из этого можно сделать вывод, что срастание первичных частиц в крупные агломераты не вполне совершенно, вследствие чего поверхность первичных кристаллитов частично доступна для молекул адсорбируемого вещества.

3.5. Гидроокись алюминия

В последние годы широкое распространение в качестве адсорбента, катализатора и носителя каталитически активных веществ получила активная окись алюминия. Использование ее в качестве адсорбента особенно выгодно для обезвоживания газов, так как позволяет достичь высокой степени осушки. По данным Бурбо [117], после осушки воздуха над хлористым кальцием содержание водяных паров в нем составляет 1,25 г/м³, после осушки тонкопористым силикагелем — 0,0063 г/м³ и после осушки активной окисью алюминия — 0,001 г/м³.

В качестве катализатора активная окись алюминия используется главным образом для дегидратации спиртов [118]. В промышленном масштабе этот процесс осуществляется в тех случаях, когда необходимо получение больших количеств чистого олефина. Окись алюминия используется и как катализатор гидратации диэтилового эфира.

Еще большее распространение окись алюминия получила в качестве компонента сложных катализаторов,

например в смеси с окисью хрома и промоторами для дегидрирования предельных углеводородов и гидроформинга; в составе алюмомолибденовых и кобальт-молибденовых катализаторов для процессов превращения углеводородов; в смеси с сульфидом вольфрама для деструктивного гидрирования и др. [119].

Благодаря высокоразвитой и термостойкой поверхности окись алюминия широко используется в качестве носителя для большого числа металлических катализаторов. Так, в случае никелевых катализаторов окись алюминия повышает их термостойкость до температур 600—700°, что значительно расширяет область их применения. Особенно большое значение приобрел алюмоплатиновый катализатор риформинга углеводородов, активность которого, как показано Зайдманом [120, 121], сильно зависит от величины поверхности окиси алюминия.

В большинстве случаев активную окись алюминия получают термическим разложением гидроокиси. Величина поверхности и зависимость ее от температуры прокаливания в значительной мере обусловлены структурой и дисперсностью исходной гидроокиси (см. гл. 2). Поэтому для управления текстурой этих катализаторов большое значение имеет знание закономерностей формирования поверхности гидроокиси. Предварительно следует ознакомиться с наиболее важными разновидностями гидроокиси алюминия.

Модификации гидроокиси алюминия. Система Al_2O_3 — вода до сих пор еще недостаточно изучена. Наиболее современное представление о характере продуктов, образующихся при различных температурах и давлениях, можно получить из рис. 1.26. Видно, что рассматриваемая система очень сложна [122, 123].

По химическому составу гидроокиси алюминия подразделяются на следующие классы: а) ортогидроксиды или тригидраты, из которых наибольшее значение для

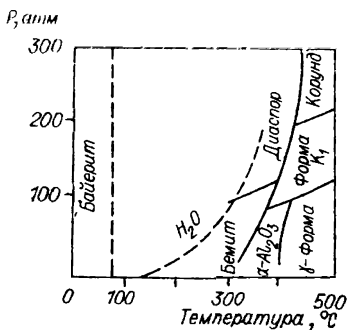


Рис. 1.26. Фазовая диаграмма системы Al_2O_3 — H_2O [123].

приготовления катализаторов имеют гидраргиллит и байерит; б) метагидроксиды или моногидраты, к которым относятся бемит и диаспор; в) аморфные и плохо окристаллизованные гидроокиси переменного состава — псевдобемит и аморфная гидроокись.

Ортогидроксид алюминия — гидраргиллит (гиббсит) существует в виде минерала; искусственно получается при самопроизвольном разложении щелочных алюминатов или при старении аморфной гидроокиси в сильнощелочной среде. В результате этого гидраргиллит всегда содержит около 0,5% щелочных металлов, что следует учитывать при использовании его в качестве исходного материала для приготовления катализаторов. Исследования показали, что вся «вода», содержащаяся в этой гидроокиси, находится в связанном состоянии в виде гидроксильных групп и, следовательно, гидраргиллит имеет состав $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гидраргиллит сравнительно хорошо кристаллизуется, образуя довольно крупные кристаллики (50—70 мкм) псевдогексагональной структуры; соответственно хорошо окристаллизованный гидраргиллит обладает малоразвитой поверхностью.

Ортогидроксид алюминия — байерит обычно также получают кристаллизацией геля при повышенном рН. Структура байерита аналогична структуре гидраргиллита. Однако анионы расположены не в псевдогексагональной, а в правильной гексагональной решетке. Так же как и в случае гидраргиллита, вся входящая в состав «вода» химически связана и находится в виде гидроксильных групп.

Метагидроксид алюминия — диаспор в качестве сырья для производства катализаторов в настоящее время не используется вследствие того, что в искусственных условиях он образуется только при высоких температурах и давлениях, а в качестве минерала встречается сравнительно редко. Однако, поскольку при обезвоживании диаспор превращается непосредственно в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяет при сравнительно низких температурах получать корунд с развитой поверхностью, использование этой формы гидроокиси может в будущем представить большой интерес.

Бемит широко распространен в природе в качестве основного компонента бокситов, однако для приготовления катализаторов обычно используется более чистый

синтетический гидроокисел, который может быть получен различными способами: осаждением из солей осаживаниями или кислотами из алюминатов, гидротермальной обработкой тригидратов и др. «Вода», входящая в состав бемита, находится в виде гидроксильных групп, молекулярная вода не обнаружена. Это дает основание приписать ему формулу $O=Al-OH$ [124, 125].

Слабоокристаллизованную модификацию, показывающую рентгенограммы, по характеру линий сходные с бемитом, называют «псевдобемитом». Однако рентгенограммы бемита и псевдобемита не вполне тождественны: по данным французских авторов [126], наблюдаются некоторые различия в параметрах интерференций. Исследование химического состава показало, что воздушно-сухой гель содержит переменное количество воды (H_2O/Al_2O_3 между 1,4 и 2), часть которой при откачке в вакууме при комнатной температуре может быть удалена без изменения структуры. На присутствие в геле химически несвязанной молекулярной воды указывают также данные инфракрасной спектроскопии. Согласно работе Гинсберга с сотр. [124], в ИК-спектре такого осадка валентные колебания ОН-группы дают лишь широкие малоинтенсивные полосы между 2,5 и 3,25 мкм. Напротив, деформационные полосы НОН 6,1—6,2 мкм ясно выражены. На различие в характере связи воды в псевдобемите и нормальном бемите указывают также кривые обезвоживания этих веществ. На этом основании некоторые авторы приходят к выводу, что псевдобемит является неиндивидуальной гидроокисью, а промежуточной стадией при превращении аморфного осадка в кристаллическую гидроокись [125].

Свежеосажденная при не очень высоких рН и температурах гидроокись алюминия рентгеноаморфна. Осадок полупрозрачен и характеризуется большим собственным объемом. После сушки в вакууме при комнатной температуре образуется стекловидный прозрачный алюмогель, напоминающий по виду тонкопористый силикагель. Исследование химического состава аморфного осадка показало, что воздушно-сухой гель содержит большое количество воды (отношение H_2O/Al_2O_3 больше 3), часть которой при откачке в вакууме при комнатной температуре удаляется без изменения структуры геля.

Гидроокись алюминия можно получить различными способами, главным образом гидролизом солей, алюминатов и алкоголятов, а также металлического алюминия. Чаще всего применяется метод осаждения из солей аммиаком и из алюмината натрия кислотами или солями алюминия. Осаждение можно проводить по-разному: при переменном и постоянном рН, в периодическом или непрерывном режиме. В настоящем разделе рассмотрено влияние условий осаждения на дисперсность, химический и фазовый состав геля, а также на величину поверхности гидроокиси, полученный осаждением при постоянном рН в периодическом режиме.

Морфология, фазовый и химический состав гидроокиси алюминия. Электронно-микроскопические исследования, проведенные рядом авторов [111, 127—130], показали, что свежееосажденная гидроокись состоит из частиц размером около 30 \AA , объединенных в сферические или бесформенные конгломераты размером $300\text{—}500$ и даже до 1000 \AA . При выдерживании свежееосажденного осадка в маточном растворе или воде гидроокись претерпевает ряд превращений, называемых «старением». Сравнительно крупные частицы аморфной фазы исчезают, оставляя россыпь мелких частиц округлой формы размером около $30\text{—}40 \text{ \AA}$. На рентгенограммах эти частицы показывают картину плохо окристаллизованного бемита («мелкая фаза»).

При повышенных температурах и невысоких рН одновременно с исчезновением аморфной фазы на электронно-микроскопических снимках появляются ажурные иголки, количество которых с течением времени возрастает, в то время как количество мелких частиц уменьшается. Частицы игольчатой формы также дают дифракционную картину плохо окристаллизованного бемита. При детальном рассмотрении микрофотографий этих частиц видно, что они состоят из более или менее плотно прилегающих друг к другу мелких частиц, разделенных более светлыми промежутками и образующих цепочки длиной $600\text{—}1000 \text{ \AA}$ из $15\text{—}30$ частиц.

При комнатной температуре и высоких рН ажурных иголок не наблюдается (или лишь в незначительном количестве). В этом случае после превращения примерно

50% аморфной фазы образуются сравнительно крупные частицы (соматониды), показывающие дифракционную картину, характерную для байерита. Увеличение продолжительности старения при комнатной температуре обуславливает увеличение количества соматонидов и уменьшение доли мелкой фазы (псевдобемита). Гидроокись байеритной структуры состоит из сравнительно больших частиц размером до $20\,000\text{ \AA}$, имеющих форму пирамид и стержней. Наряду с этим наблюдаются также частицы правильной шестиугольной формы размером $500\text{--}1000\text{ \AA}$.

Электронно-микроскопические и микродифракционные исследования [111] показали, что соматониды байерита являются не монокристаллами, а сростками первичных частиц размером $30\text{--}40\text{ \AA}$. Примечательно, что размер частиц этих же образцов, определенный по расширению рентгеновских отражений, составляет $100\text{--}400\text{ \AA}$. Это говорит о том, что при срастании имеет место ориентация первичных частиц.

Результаты измерений величины частиц различными методами (табл. 1.14) показывают, что во всех случаях размер частиц, определенный по микродифракции, составляет $30\text{--}40\text{ \AA}$. Однако все методы фиксируют столь высокую дисперсность только на стадии образования мелкодисперсной фазы. Иногда наблюдаются существенные расхождения: для аморфной гидроокиси электронно-микроскопические и адсорбционные измерения дают практически одинаковые значения размеров частиц, которые на порядок больше, чем полученные микродифракционным методом. Очевидно, при сушке геля происходит очень плотная упаковка частиц внутри агрегата, в результате поверхность ксерогеля, доступная для молекул газа, определяется внешней поверхностью первоначальных агрегатов.

При старении в условиях, когда происходит срастание мелкодисперсной фазы в ажурные иглы, наблюдаются расхождения между величинами частиц, определяемыми различными методами. В случае псевдобемитного образца 3, старевшего 36 ч, размер частиц, определенный адсорбционным и рентгеновским методами, практически одинаков и в 2—3 раза больше, чем опре-

Таблица 1.14

Влияние условий приготовления на морфологическую структуру и дисперсность гидроокиси алюминия (по данным [111, 130])

| Номер образца | Условия приготовления | | | Внешний вид частиц | Кристаллическая структура | Размер частиц (А) по измерениям | | | | |
|---------------|-----------------------|----|-----------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | исходное вещество | pH | температура, °С | | | продолжительность старения, ч | электронно-микроскопическим | рентгеновским | микродифракционным | адсорбционным |
| 1 | Нитрат алюминия | 7 | 20 | 0 | Неправильные и сферические | Аморфная | 300—500 | — | 30—40 | 330 |
| 2 | То же | 7 | 70 | 1 | Мелкие сферические | Слабокристаллизованный бемит | 30—40 | — | 30—40 | 44 |
| 3 | | 7 | 70 | 36 | Иглы и нитки | Псевдобемит | 60×450 | 100 | 30—40 | 80 |
| 4 | Алюминат натрия | 7 | 70 | 100 | » | » | 250×1250 | 150 | 30—40 | 140 |
| 5 | Нитрат алюминия | 11 | 20 | 96 | Стержни и призмы | Байерит | 800×3000×10 000 | 400 | 30—40 | 1250 |
| 6 | Алюминат натрия | 11 | 20 | 100 | То же | » | 1000—1500 | 200 | 30—40 | 1490 |

деленный по микродифракции (см. табл. 1.14). При более длительном старении размер частиц продолжает увеличиваться; при этом размеры частиц, определенные по адсорбции аргона и рентгенографически, остаются одинаковыми. Это показывает, что в процессе старения происходит ориентированное срастание многих первичных частиц. Внешняя поверхность этих сростков образует внутреннюю поверхность гидроокиси. Еще глубже протекает ориентированное срастание при низкой температуре и рН 11, когда образуется байерит. В этом случае происходит настолько плотное срастание вторичных частиц, что элементами структуры, которые формируют поверхность, являются частицы высокого порядка, наблюдаемые визуально в электронный микроскоп.

В работе [131] исследовано влияние продолжительности старения на химический и фазовый состав гидроокиси алюминия. Образцы получали осаждением аммиаком из растворов азотнокислого алюминия при рН 6 и температуре 20° с последующей отмывкой от солей. Затем известный объем суспензии осадка быстро, в течение 3—5 мин, доводили до заданных рН и температуры, после чего проводили старение. Такая методика позволяла достаточно точно фиксировать начало старения.

Химические анализы показали, что нестаревшие осадки, отмытые от растворимых солей и высушенные при 110°C, содержат «нитраты» и «воду», количество которых зависит от условий старения. При увеличении рН, температуры и продолжительности старения содержание основных солей уменьшается⁵ [131]. Изменение содержания нитратов со временем имеет сложный характер: во всех случаях гидролиз протекает ступенчато (рис. 1.27). Число ступеней и их длительность зависят от рН и температуры. В общем случае можно выделить три стадии. На первой стадии в процессе «доведения» суспензии до заданных значений рН и температуры, т. е. в течение 3—5 мин, содержание нитратов резко снижается. Например, при комнатной температуре увеличение рН от 6 до 11 обуславливает быстрое снижение содер-

⁵ Неадекватность содержания анионов в маточном растворе и осадке следует учитывать при приготовлении осадков; отсутствие анионов в промывной воде еще далеко не означает полноту промывки осадка от продуктов неполного гидролиза.

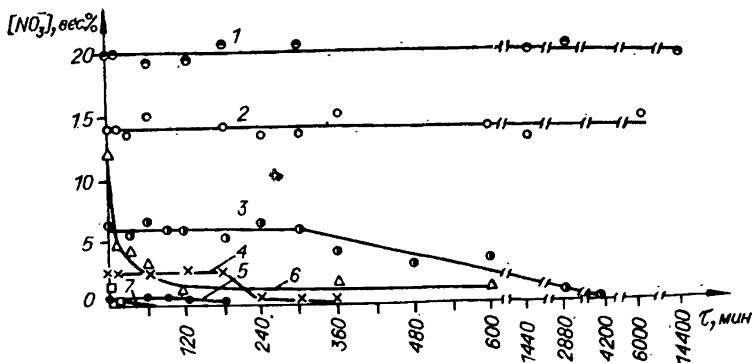


Рис. 1.27. Изменение содержания нитратов во времени [131].

Номер кривой
pH
Температура, °C

| | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 7 | 9 |
| 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 70 | 50 |

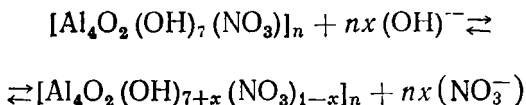
жания NO_3^- от 19 до 0,6%. Эта стадия наблюдается при всех условиях старения.

На второй стадии гидролиза, характерной для опытов при комнатной температуре, наблюдается стационарный участок («индукционный период»), на протяжении которого содержание нитратов в пределах точности анализа постоянно. Продолжительность этой стадии зависит от pH и температуры: при 20°C состав гидрогеля, полученного при pH 6 и 7, не изменяется даже после 10-суточного старения. При $\text{pH} \geq 9$ длительность стационарного участка и содержание NO_3^- довольно быстро сокращаются, увеличивается глубина гидролиза. При температурах 50° вторая стадия не наблюдается. При $\text{pH} \geq 9$ и комнатной температуре после окончания индукционного периода происходит дальнейшее уменьшение содержания NO_3^- . При температурах ниже 50° и более длительном старении имеет место третья стадия, заканчивающаяся полным гидролизом. При более высоких температурах полный гидролиз наблюдается сразу без «индукционного периода» (см. рис. 1.27).

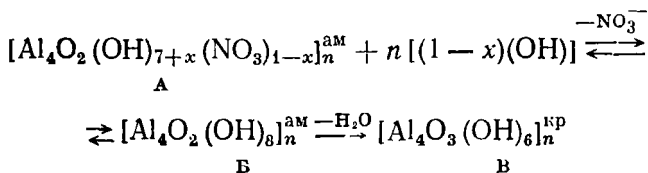
Содержание воды в высушенных осадках зависит от pH и температуры осаждения и старения, а в ряде случаев и от продолжительности старения. Свежеосажденный при pH 6 и 7 осадок имеет отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 1,77—1,8, при pH 10—11 и 20°C отношение

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает, достигая 2,5, что связано с образованием байерита, а при более низких значениях pH и температурах менее 50°C, напротив, происходит дегидратация гидроокиси: отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приближается к значению 1,5 (табл. 1.15).

На основании приведенных выше экспериментальных результатов, а также анализа опубликованных работ авторы [131] заключили, что исходная гидроокись, полученная при pH 6 и 20°C, представляет собой сравнительно устойчивый комплекс аморфной структуры брутто-состава $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{NO}_3]$ или $[\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_7 \cdot (\text{NO}_3)]$. С повышением pH и температуры происходит быстрый гидролиз комплекса. Химический состав осадка на первой стадии, вероятно, определяется равновесием реакции:



До тех пор, пока отношение $\text{NO}_3/\text{Al} \geq 0,15$ и соответственно $x < 0,7$ комплекс устойчив в течение длительного времени. Когда x становится больше этой величины, система теряет устойчивость и с течением времени гидроокись кристаллизуется. Конечным продуктом распада комплекса является гидроокись с отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 1,5, характерным для псевдобемита. Этот процесс можно представить следующим образом:



Образовавшийся на первой, быстрой стадии гидролиза комплекс переменного состава (А) подвергается дальнейшему гидролизу, образуя в конечном счете гидратированную гидроокись (Б) брутто-состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Удивительный результат, заключающийся в существовании стационарного участка на кривой гидролиза, можно объяснить тем, что аморфная гидроокись Б нахо-

Влияние условий старения на химический и фазовый состав гидроокиси алюминия [131]

| Условия старения | | Продолжительность старения, мин | Содержание, вес. % | | Химический состав | Фазовый состав |
|------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|-------------------|
| pH | Температура, °C | | NO ₃ ⁻ | H ₂ O структур. | | |
| 6 | 20 | 0 14 400 | 19 19 | 19,3 19,3 | Al ₂ O ₃ ·1,77H ₂ O·0,5NO ₃ | Ам |
| 7 | 20 | 0 6 000 | 14 14 | 20,8 20,8 | Al ₂ O ₃ ·1,8H ₂ O·0,35NO ₃ | Ам |
| 9 | 20 | 0 1 200 4 200 | 6,4 0,84 Следы | 24,0 22,0 28,0 | Al ₂ O ₃ ·2,0H ₂ O·0,15NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,6H ₂ O·0,02NO ₃ Al ₂ O ₃ ·2,2H ₂ O | Ам Бе Бе/Ба |
| 10 | 20 | 0 90 4 200 | 2,5 2,1 Следы | 26,8 24,0 30,0 | Al ₂ O ₃ ·2,0H ₂ O·0,06NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,8H ₂ O·0,05NO ₃ Al ₂ O ₃ ·2,4H ₂ O | Ам Бе Бе/Ба |
| 11 | 20 | 0 180 4 200 | 0,6 0,13 Следы | 25,8 22,8 30,6 | Al ₂ O ₃ ·2,0H ₂ O·0,01NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,7H ₂ O·0,003NO ₃ Al ₂ O ₃ ·2,5H ₂ O | Ам Бе Бе/Ба |
| 7 | 50 | 0 120 | 13,8 5,0 | 23,2 20,2 | Al ₂ O ₃ ·2,1H ₂ O·0,36NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,53H ₂ O·0,11NO ₃ | Ам Бе |
| 7 | 70 | 0 120 | 12,1 5,0 | 23,0 20,0 | Al ₂ O ₃ ·2,0H ₂ O·0,3NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,5H ₂ O·0,11NO ₃ | Ам Бе |
| 7 | 90 | 0 90 | 4,3 1,9 | 23,0 20,0 | Al ₂ O ₃ ·1,8H ₂ O·0,1NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,52H ₂ O·0,04NO ₃ | Бе Бе |
| 9 | 50 | 0 60 | 1,2 Следы | 25,0 22,0 | Al ₂ O ₃ ·1,88H ₂ O·0,03NO ₃ Al ₂ O ₃ ·1,6H ₂ O | Бе Бе |
| 9 | 70 | 0 30 | 0,03 Следы | 20,0 19,0 | Al ₂ O ₃ ·1,42H ₂ O Al ₂ O ₃ ·1,33H ₂ O | Бе Бе |
| 10 | 50 | 0 30 | 0,03 Следы | 21,0 21,0 | Al ₂ O ₃ ·1,5H ₂ O Al ₂ O ₃ ·1,5H ₂ O | Бе Бе |

Примечание. Ам — аморфный; Бе — псевдобемит; Ба — байерит.

дится в равновесии с продуктом А. Состояние равновесия в этой системе устанавливается быстро уже на первой стадии гидролиза и сохраняется до тех пор, пока концентрация продукта Б в осадке остается неизменной, соответствующей концентрации гидроксильных ионов в окружающей среде. С течением времени и при повышении pH и температуры аморфная гидроокись Б де-

гидратируется и кристаллизуется. Кристаллическая гидроокись не принимает участия в равновесии, вследствие этого становится возможным дальнейший гидролиз основной соли А.

Первоначально аморфный гель гидроокиси алюминия с течением времени постепенно кристаллизуется. Степень и направление кристаллизации зависят от рН, температуры и продолжительности старения. Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы, старевшие при $\text{pH} \leq 7$ и температуре около 20°C , остаются рентгеноаморфными в течение длительного времени. Для опытов, проведенных при $\text{pH} \geq 9$ и комнатной температуре, кривые зависимости степени кристаллизации от времени могут быть разбиты на три участка (рис. 1.28). Первый из них соответствует индукционному периоду, на протяжении которого гидроокись алюминия остается рентгеноаморфной. С увеличением рН длительность индукционного периода уменьшается.

Второй участок кривой соответствует периоду, когда увеличение доли фазы псевдобемита происходит сравнительно быстро. На третьем участке содержание псевдобемита уменьшается. По истечении длительного времени старения на рентгенограммах появляются линии байерита, одновременно интенсивность линий псевдобемита уменьшается.

Скорость кристаллизации байерита значительно ниже скорости кристаллизации псевдобемита. Конец индукционного периода образования байерита совпадает с завершением гидролиза основных солей. Длительность индукционного периода образования байерита тоже является функцией величины рН, уменьшаясь с ее увеличением.

При повышенных температурах кристаллизация начинается сразу же, как только гель доведен до заданных условий: при температуре $50\text{--}70^\circ\text{C}$ уже при $\tau=0$ гидроокись алюминия содержит $50\text{--}60\%$ псевдобемита (см. рис. 1.28, кривые 3 и 4). В образцах, старение которых проводили при температурах, равных или выше 50°C , фаза байерита не обнаружена.

Формирование поверхности гидроокиси алюминия. Одновременно с процессами гидролиза и кристаллизации происходит формирование поверхности. Величина поверхности образцов, полученных при рН 6—7 и ком-

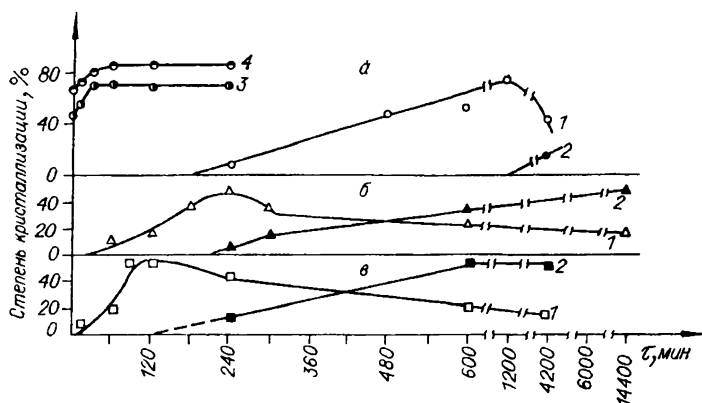


Рис. 1.28. Влияние продолжительности старения на степень кристаллизации гидроокиси алюминия [131].

Значения pH: а — 9; б — 10; в — 11. 1 — псевдобемит, 20°C; 2 — байерит, 20°C; 3 — псевдобемит, 50°C; 4 — псевдобемит, 70°C.

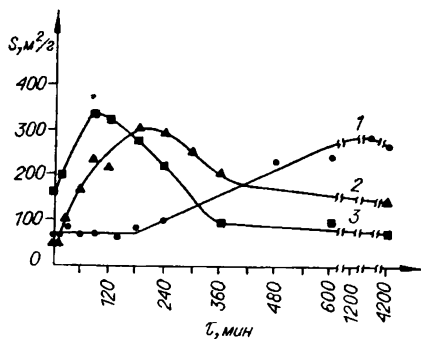


Рис. 1.29. Изменение величины поверхности образцов гидроокиси алюминия, старевших при комнатной температуре и pH 9 (1), 10 (2) и 11 (3) [131].

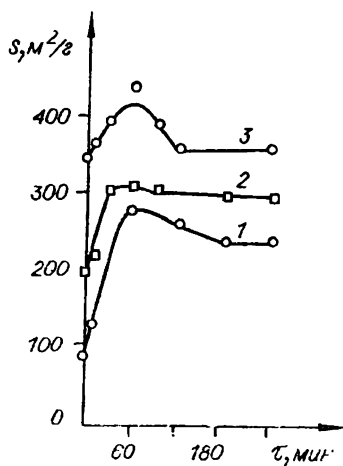
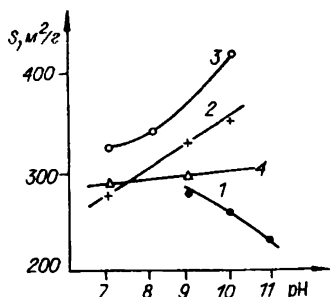


Рис. 1.30. Изменение величины поверхности образцов гидроокиси алюминия, старевших при pH 7, 70°C (1), pH 7, 90°C (2) и pH 9, 70°C (3) [131].

Рис. 1.31. Зависимость максимальной величины удельной поверхности гидроокиси алюминия от рН осаждения при различных температурах [132].

Температура, °С: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 70; 4 — 90.



натной температуре, составляет 10—60 м²/г и не изменяется при длительном старении. При более высоких рН величина поверхности с течением времени претерпевает существенные изменения. На кривых, характеризующих изменения величины поверхности при комнатной температуре, можно выделить четыре участка (рис. 1.29). На I участке (кривая 1) заметного изменения величины поверхности не наблюдается, на II — имеет место возрастание, достигающее некоторого максимума, после которого наступает снижение (III участок) и, наконец,

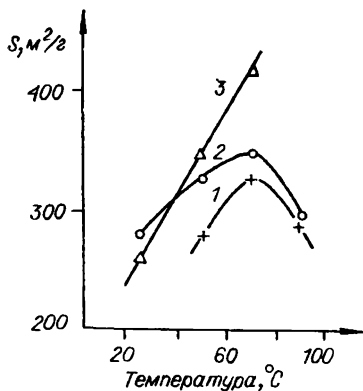


Рис. 1.32. Зависимость максимальной величины поверхности гидроокиси алюминия от температуры при различных рН [132].

Значения рН: 1 — 7; 2 — 9; 3 — 10.

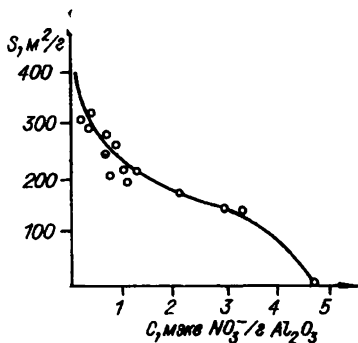


Рис. 1.33. Влияние содержания NO_3^- на величину поверхности гидроокиси алюминия [132].

устанавливается некоторое постоянное значение — IV участок⁶.

Скорость достижения максимальной величины поверхности и абсолютное значение ее при увеличении pH и температуры возрастают. При температурах $\geq 50^\circ$ резкое возрастание величины поверхности происходит уже на начальной стадии старения, а после достижения максимального значения она практически больше не изменяется; в результате этого на кривых 1—3 (рис. 1.30) наблюдаются только II и IV участки.

Сопоставление результатов измерений продолжительности стадий старения гидроокиси показывает, что при увеличении pH и температуры скорости всех стадий возрастают.

Максимальная величина поверхности гидроокиси алюминия зависит от pH и температуры осаждения и старения. Влияние pH на максимальную величину поверхности гидроокиси, полученной осаждением аммиаком из раствора азотнокислой соли (рис. 1.31), зависит от температуры старения: при 25°C с увеличением pH поверхность уменьшается; при $50\text{—}70^\circ$ повышение pH от 7 до 10 обуславливает существенный рост, а при 90° поверхность практически не зависит от pH [132].

Зависимость максимальной величины поверхности от температуры старения показана на рис. 1.32. Видно, что при pH 7 и 9 величина поверхности проходит через максимум при 70° . Абсолютная величина поверхности в точке максимума при увеличении pH возрастает, достигая при pH 10 значения $400\text{—}450\text{ м}^2/\text{г}$.

В предыдущих разделах показано, что во многих случаях между величиной поверхности гидроокисей и содержанием продуктов неполного гидролиза существует связь: с увеличением содержания катионов или анионов величина поверхности уменьшается. Можно было предполагать существование аналогичной зависимости между величиной поверхности и содержанием продуктов неполного гидролиза (основных солей) и для гидроокиси алюминия. Поэтому сопоставление этих величин представляло большой интерес. Следует, однако, иметь в ви-

⁶ Аналогичную зависимость величины поверхности гидроокиси от продолжительности старения наблюдали также Липпенс [125], Бай и Робинсон [133] для образцов, полученных гидролизом бутилата алюминия.

ду, что в случае гидроокиси алюминия картина сложнее, так как благодаря протеканию процесса сокристаллизации (ниспадающая ветвь кривой) в зависимости от продолжительности старения одной и той же величине поверхности до и после максимума могут соответствовать сильно различающиеся содержания основных солей. Для процесса гидролиза солей и образования кристаллитов псевдобемита характерна восходящая ветвь кривой, поэтому такое сравнение справедливо только для образцов, лежащих в области левее максимума величины поверхности.

График зависимости величины поверхности от содержания нитратов в гидроокиси для образцов, осажденных аммиаком из нитрата алюминия в различных условиях (рис. 1.33), показывает, что с увеличением содержания NO_3^- наблюдается интенсивное снижение поверхности. При одинаковом содержании NO_3^- величина поверхности не зависит от условий осаждения⁷.

Сопоставление кривых, характеризующих изменение содержания основных солей (см. рис. 1.27), степени кристаллизации (см. рис. 1.28) и величины поверхности (см. рис. 1.29) в зависимости от продолжительности старения, указывает на тесную связь между этими параметрами; свежееосажденная и малостаревшая гидроокись, содержащая значительное количество основных солей, обладает малоразвитой поверхностью. По мере увеличения степени гидролиза поверхность возрастает до некоторой максимальной величины, характерной для данного pH и температуры. Максимальная величина поверхности образцов, содержащих малое количество анионов, близка к $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитанный из этой величины размер частиц, образующих поверхность, составляет 40 \AA , что прекрасно согласуется с величиной частиц «мелкой фазы», определенной из электронно-микроскопических измерений.

Тесная зависимость, существующая между величиной поверхности, содержанием анионов в гидроокиси, с одной стороны, и степенью кристаллизации — с другой, указывает на существование зависимости между величи-

⁷ Уменьшение величины поверхности при увеличении содержания анионов установлено также в работах [134, 135].

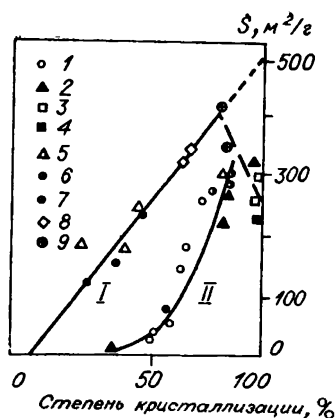


Рис. 1.34. Зависимость величины удельной поверхности гидроокиси алюминия от степени кристаллизации [132].

| | | | | | | | | | |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Номер точки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| pH | 7 | 7 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 |
| Температура, °C | 50 | 70 | 90 | 90 | 20 | 50 | 20 | 50 | 70 |

ной поверхности и степенью кристаллизации гидроокиси. Если предположить, что а) поверхность гидроокиси образована частицами псевдобемита; б) вклад аморфной фазы ничтожен и в) в процессе кристаллизации рост частиц не имеет места, то на основании электронно-микроскопических и других измерений можно принять, что величина частиц псевдобемита равна 30—40 Å, а поверхность полностью окристаллизованного образца должна составлять 500 м²/г. Поверхность частично окристаллизованных образцов в этом случае должна быть пропорциональна содержанию псевдобемита. Эта предполагаемая зависимость представлена прямой I (рис. 1.34).

Здесь же нанесена зависимость величины поверхности от степени кристаллизации для образцов, полученных в различных условиях. Как видно, точки, соответствующие значениям поверхности образцов, осажденных при pH

Таблица 1.16

Влияние условий приготовления на относительный размер кристалликов [132]

| Условия осаждения | | Относительный размер кристалликов | | Значение 1/S | |
|-------------------|-----------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| pH | температура, °C | минимальный | стационарный | минимальное | стационарное |
| 10,0 | 70 | 1,00 | 1,21 | 1,00 | 1,17 |
| 9,0 | 90 | 1,20 | 1,41 | 1,27 | 1,75 |
| 9,1 | 20 | 1,23 | 1,51 | 1,67 | 2,70 |
| 7,0 | 90 | 1,66 | 1,66 | 1,45 | 1,67 |
| 7,0 | 50 | 1,60 | 2,06 | 1,90 | — |

9—10 и температуре 50—70°C, действительно лежат на расчетной прямой. Наибольшей поверхностью обладают образцы, полученные при рН 10 и 70°C: при 80% кристаллизации поверхность их достигает 450 м²/г; при большей степени кристаллизации поверхность уменьшается. Точки, соответствующие значениям поверхности всех образцов, осажденных при 90°C, лежат значительно ниже прямой I. Более низкие величины поверхности, чем следовало бы ожидать на основании вышеизложенных предположений, показывают также образцы, осажденные при рН 9 и температурах меньше 50°C (кривая II).

В табл. 1.16 представлены данные по влиянию условий осаждения на относительное изменение размера областей когерентного рассеяния и величины поверхности гидроокиси алюминия. За единицу принят размер кристаллика в образце с максимальной поверхностью, равный 40 Å.

Как видно из табл. 1.16, у образцов, полученных при 90°C, средний размер кристалликов заметно больше минимального. При увеличении продолжительности старения относительная величина кристалликов остается постоянной или немного возрастает. Уменьшение степени дисперсности кристалликов при 90°C свидетельствует о том, что при высокой температуре происходит процесс перекомденсации, т. е. растворение мелких частиц псевдобемита и увеличение размера более крупных.

Средний размер кристалликов у образцов, полученных при низких рН и температурах (см. рис. 1.34, кривая II), также больше 40 Å и в процессе старения возрастает. Можно думать, что в этом случае пониженная дисперсность кристалликов гидроокиси обусловлена сравнительно малой скоростью гидролиза основных солей, благодаря чему не создается достаточно высоких пересыщений; скорость зарождения кристалликов меньше скорости их роста и размер «первичных» кристалликов больше 40 Å.

Сопоставление изменения величины кристаллитов и обратной величины поверхности показывает, что при отклонении условий получения от оптимальных величина поверхности изменяется сильнее, чем следовало бы ожидать на основании изменения среднего размера кристаллитов. Следовательно, уменьшение поверхности обуслов-

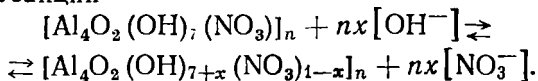
лено не только увеличением размера первичных частиц, но и их срастанием, вследствие чего поверхность их становится недоступной для молекул адсорбируемого газа.

Механизм превращений и формирования поверхности гидроокиси алюминия. На основании ряда работ можно сделать некоторые выводы относительно механизма кристаллизации и формирования поверхности гидроокиси алюминия.

Известно, что соли алюминия, так же как и алюминаты щелочных металлов, при растворении в воде легко гидролизуются и затем конденсируются, в результате чего в растворе находятся моно-, ди- и полимерные ионы алюминия. Например, по данным Акитта и сотр. [136], в растворе соли алюминия образуются четыре вида катионов: а) мономерные — состава $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ или $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$; б) димерные — $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$; в) октамерные — $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ и г) $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$.

В процессе осаждения происходит дальнейший гидролиз, в результате которого снижается содержание основных солей и возрастает глубина полимеризации. Процессы гидролиза солей и полимеризации протекают одновременно, и образующийся осадок гидроокиси всегда включает большее или меньшее количество основной соли, содержание которой, как это показано выше, оказывает существенное влияние на свойства гидроокиси. Гидролиз основных солей отнюдь не заканчивается на стадии образования осадка, а продолжается и в процессе промывки, и при других операциях.

На основании результатов химических анализов (см. табл. 1.15), а также литературных данных, полученных при изучении гидролиза солей алюминия, можно предположить, что исходный осадок гидроокиси алюминия представляет собой сравнительно устойчивый комплекс аморфной структуры и брутто-состава $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{NO}_3]_n$ или $[\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_7(\text{NO}_3)]_n$. С повышением pH и температуры происходит быстрый гидролиз комплекса, в результате которого содержание нитратов в осадке уменьшается. Химический состав комплекса на этой стадии, вероятно, определяется равновесием реакции



До тех пор, пока отношение $\text{NO}_3/\text{Al} \geq 0,15$ и соответственно $x < 0,7$, комплекс устойчив в течение длительного времени. Лишь когда x становится больше этой величины, а отношение $\text{NO}_3/\text{Al} < 0,15$, система теряет устойчивость и с течением времени осадок кристаллизуется. Конечным продуктом распада является гидроокись с отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 1,5, характерным для псевдобемита.

Сравнение длительности стационарных участков кривых рис. 1.27—1.30 показывает, что при 20°C и всех значениях pH продолжительность стационарного участка на кривых гидролиза (τ_r) больше индукционных периодов кристаллизации (τ_k) и формирования поверхности (τ_s). Этот, на первый взгляд, странный результат показывает, что для начала кристаллизации необязательно, чтобы произошел полный гидролиз основных солей (А), но необходимо, чтобы дегидратировалось 20—40% аморфной гидроокиси. Этот факт, вероятно, объясняется неоднородностью осадка гидроокиси: кристаллизация начинается в местах с большей степенью гидролиза, вследствие чего на рентгенограммах появляются линии псевдобемита, в то время как суммарный состав осадка существенно не изменяется.

Из рассмотренного материала следует, что образование псевдобемита протекает путем дегидратации аморфной гидроокиси (Б). Этот вывод согласуется с результатами работ [133, 137], в которых проведено исследование механизма образования гидроокиси, полученной гидролизом бутилата алюминия в различных средах (вода, этанол, глицерин). Авторами сделан вывод о том, что псевдобемит образуется в твердой фазе осадка путем конденсационно-полимеризационных процессов, при которых из высокогидратированного геля выделяется вода.

Механизм образования байерита иной. Как видно из рис. 1.28, во всех случаях происходит одновременное уменьшение доли псевдобемита. По-видимому, образование байерита идет через растворение псевдобемита. Лимитирующей стадией, вероятно, является возникновение зародышей байерита.

Максимальной величине поверхности гидроокиси псевдобемитной структуры (около $500 \text{ м}^2/\text{г}$) соответствуют частицы размером 30—40 Å. Наблюдаемые в ряде

случаев меньшие величины поверхности могут быть обусловлены двумя причинами: срастанием этих частиц и увеличением их размера. Как показало исследование [111], в большинстве случаев справедливо первое предположение: уменьшение поверхности вызвано срастанием частиц в более или менее крупные агрегаты. Протеканию этого процесса благоприятствует наличие продуктов неполного гидролиза — основных солей. Однако в ряде случаев возможен и рост исходных частиц. Это может иметь место, во-первых, для образцов, окристаллизованных более чем на 80%, полученных при 90°C. В этих условиях возможно растворение остатков аморфной фазы и мелких кристалликов псевдобемита и рост более крупных кристаллитов гидроокиси. Во-вторых, при низких рН и температурах, когда скорость гидролиза и соответственно пересыщение снижаются и потому становится заметным рост зародышей.

3.6. Гидроокись меди

Гидроокись меди может служить сырьем для получения катализаторов, например, медно-магниевого для конверсии СО [59], медно-алюминиевого для дожигания органических веществ и СО [138] и др.

Чистую гидроокись меди получают осаждением из растворов солей двухвалентной меди, аммиаков и гидролизом основных солей. Получение гидроокиси меди протекает через стадию образования основных солей [139] и уже в процессе осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может разлагаться на окись меди и воду [140].

Кристаллическая структура гидроокиси меди напоминает структуру слегка искаженного лепидокрокоита $\gamma\text{-FeOON}$ [141, 142]. Ионы Cu^{2+} находятся внутри ромбически искаженного октаэдра. Октаэдры связаны между собой короткими сторонами экваториальных прямоугольников в цепи, расположенных вдоль оси a . Цепи соединены в волокнистые слои вдоль оси b . Параметры кристаллической решетки гидроокиси меди следующие (в Å): $a=2,949$; $b=10,58$; $c=5,256$. Основные соли меди — кристаллические вещества. Основной хлорид меди кристаллизуется в моноклинной решетке с параметрами (в Å): $a=5,73$; $b=6,12$; $c=5,63$ [143].

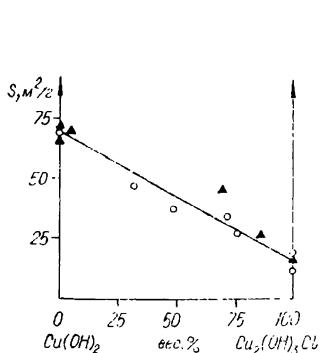


Рис. 1.35. Влияние содержания основной соли на величину поверхности гидроокиси меди [144].

1 — осаждение при постоянном pH;
2 — осаждение при переменном pH.

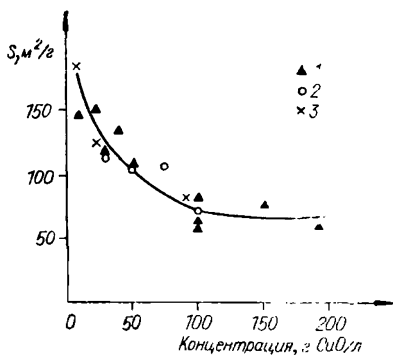


Рис. 1.36. Влияние концентрации растворов солей меди на удельную поверхность гидроокиси меди [144].

1 — хлорная; 2 — азотнокислая; 3 — сернокислая.

Исследование показало, что величина поверхности гидроокиси меди сильно зависит от условий получения [144], в частности, от содержания основных солей. В случае получения гидроокиси меди из хлорида величина поверхности уменьшается пропорционально содержанию $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ в системе (рис. 1.35). На величину поверхности гидроокиси меди оказывает влияние также концентрация исходных растворов: при увеличении концентрации размер поверхности уменьшается. Как видно из рис. 1.36, образцы, полученные из разбавленных растворов (10 г $\text{CuO}/\text{л}$ и 1% NaOH), обладают поверхностью 150—180 $\text{м}^2/\text{г}$, при увеличении концентрации растворов до 100 г $\text{CuO}/\text{л}$ и 10% NaOH величина поверхности снижается до 60—70 $\text{м}^2/\text{г}$ и больше не изменяется. Гидроокись, полученная из аммиаката меди, обладает поверхностью, равной всего лишь 6—7 $\text{м}^2/\text{г}$, а осаждением из хлорида меди смесью растворов аммиака и NaOH — 25 $\text{м}^2/\text{г}$.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что гидроокись, полученная осаждением NaOH и обладающая поверхностью 150—180 $\text{м}^2/\text{г}$, состоит из мелких иголок длиной около 2000 Å и диаметром около

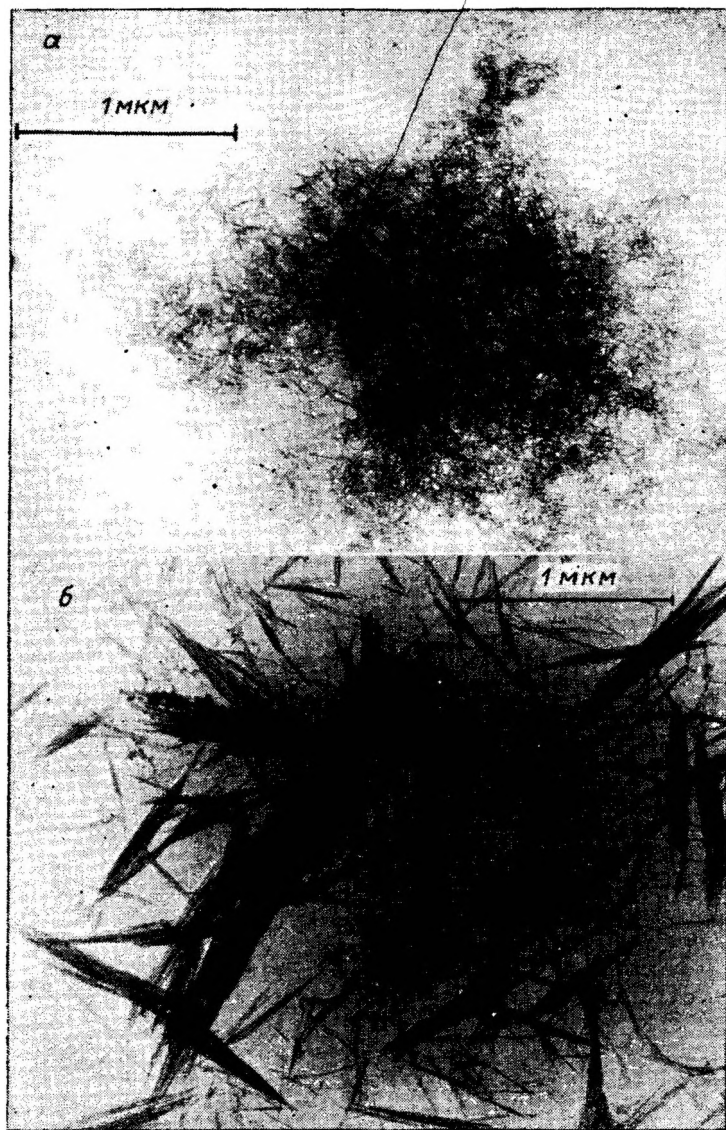


Рис. 1.37. Микрофотографии образцов гидроокиси меди с поверхностью 150 (а), 65 (б) и 6 м²/г (в) [144].



100 Å, что примерно равно размерам, определенным по адсорбционным измерениям (рис. 1.37, а). Размер кристалликов, установленный рентгенографически, равен 30 Å. Это показывает, что иголки являются очень плотными сростками более мелких (первичных) частиц и поверхность гидроокиси определяется внешней поверхностью этих сростков. Образцы с поверхностью 60—70 м²/г состоят из длинных игл диаметром 150 Å, агрегированных в нити диаметром 1500—2000 Å (рис. 1.37, б). Иглы представляют собой агрегаты монокристаллических блоков размером 40 Å; они имеют микродифракционную картину ориентированного сростка с большим астеризмом дифракционных точек в поперечном направлении иглы, максимальный угол разориентировки в этом направлении достигает 1° [145]. Так как размеры частиц, определенные электронно-микроскопическим и адсорбционным методами, одинаковы, можно заключить, что, несмотря на довольно значительную разориентиров-

ку, частицы размером 40 \AA упакованы довольно плотно, вследствие чего и в этом случае поверхность гидроокиси образована внешней поверхностью игл. Образцы с поверхностью $6\text{—}7 \text{ м}^2/\text{г}$ состоят из более или менее крупных сростков нитей диаметром $1500\text{—}2000 \text{ \AA}$ (см. рис 1.37, в). Здесь также имеет место совпадение результатов электронно-микроскопических и адсорбционных измерений, что указывает на то, что величина поверхности гидроокиси определяется внешней поверхностью нитей.

Таким образом, удельная поверхность гидроокиси меди определяется степенью срастания частиц. Срастанию частиц благоприятствует увеличение концентрации исходных растворов и присутствие аммиака в системе.

При выдерживании свежееосажденной гидроокиси меди в воде или водных растворах она разлагается до окиси. Исследование кинетики, проведенное одним из авторов совместно с Цикозой [145], показало, что временные зависимости степени разложения имеют типично топохимический характер и формально описываются уравнением первого порядка (рис. 1.38). При температурах ниже 100°C наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от температуры и среды, в которой происходит старение. При повышении температуры скорость процесса возрастает, индукционный период сокращается: при 100°C он равен нулю, при 75°C — $0,3 \text{ ч}$, при 50°C — $1,5 \text{ ч}$ и при 20°C — примерно 200 ч . Энергия активации процесса в интервале температур $25\text{—}50^\circ\text{C}$ составляет $27,5 \text{ ккал/моль}$, а в области $50\text{—}100^\circ\text{C}$ — $13,7 \text{ ккал/моль}$. Это свидетельствует о переходе процесса из кинетической области в диффузионную. При перемешивании скорость реакции при 75 и 100°C возрастает.

В табл. 1.17 представлены результаты исследования влияния среды на продолжительность индукционного периода и константу скорости реакции. Как видно, превращение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в окись в воде и маточном растворе протекает с одной и той же скоростью, в растворе хлористого натрия скорость замедляется, в растворе NaOH , наоборот, сильно возрастает. Превращение предварительно высушенной гидроокиси меди протекает значительно медленнее, чем свежееосажденной, из-за увеличения продолжительности индукционного периода.

Таблица 1.17

Влияние условий старения гидроокиси меди на длительность индукционного периода и константу скорости разложения при 50°C [145]

| Среда | Индукционный период, ч | Константа скорости, ч ⁻¹ |
|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| H ₂ O | 1,5 | 0,11 |
| Маточный раствор | 1,5 | 0,12 |
| Раствор NaCl, 75 г/л | 4,5 | 0,05 |
| 0,1 н. раствор NaOH | 0 | 0,96 |
| H ₂ O* | 13 | 0,10 |

* Старению подвергли высушенную гидроокись.

При температурах 25—50°C сразу после начала старения над осадком появляется голубоватая взвесь, которая по мере старения превращается в опалесцирующий на свету коллоидный раствор голубовато-зеленоватого цвета. После полного превращения гидроокиси меди в окись раствор над осадком становится бесцветным и прозрачным. Электронно-микроскопическое исследование коллоидного раствора показало, что частицы, его образующие, имеют округлую форму и диаметр около 40 Å. В начале старения коллоидные частицы показывают дифракционную картину кристаллической гидроокиси меди. По мере старения происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий, соответствующих $\text{Cu}(\text{OH})_2$, постепенное исчезновение некоторых из них и появление дифракционных линий, соответствующих окиси меди. Это говорит о структурной перестройке кристаллической гидроокиси меди до CuO через стадию образования метастабильной фазы частично дегидратированной $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Можно полагать, что во время индукционного периода происходит диспергация игл на

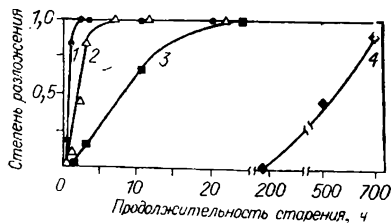


Рис. 1.38. Влияние продолжительности старения на степень разложения гидроокиси меди в воде при 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25°C (4) [145].

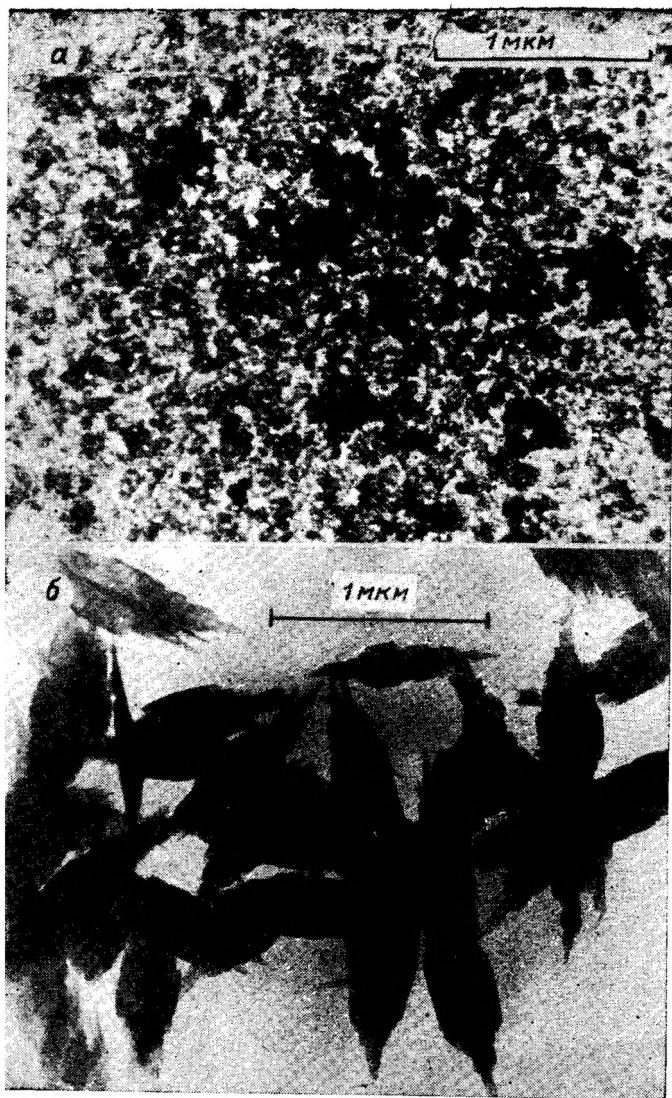


Рис. 1.39. Микрофотографии частиц коллоидного раствора (а) и окиси меди (б) [145].

блоки, очевидно, в первую очередь, менее совершенных из них. Отсюда становится понятным, почему предварительное высушивание гидроокиси приводит к увеличению длительности индукционного периода.

По мере старения появляются соматоиды CuO , размеры которых постепенно увеличиваются, достигая в конце разложения нескольких тысяч ангстрем в диаметре. Дифракционная картина с отдельного соматоида соответствует ориентированному сростку. Минимальный размер блоков, составляющих соматоид, примерно равен 40 \AA , максимальная разориентировка в направлении серии плоскостей (002), (020) и (004) составляет 1° , а в направлении (131) — 2° . Наличие блоков размером 40 \AA , достаточно сильно разориентированных относительно друг друга, вероятно, свидетельствует о том, что рост соматоидов происходит путем срастания их.

Процесс превращения гидроокиси меди в соматоиды CuO наглядно представлен на рис. 1.37, б и 1.39, из которых видно, что при старении длинные нитевидные частицы гидроокиси (см. рис. 1.37, б) распадаются на множество очень мелких частиц сферической формы (см. рис. 1.39, а). Последние срастаются в сравнительно крупные соматоиды веретенообразной формы (см. рис. 1.39, б).

Независимо от температуры с увеличением продолжительности старения гидроокиси в водных растворах удельная поверхность образцов уменьшается. Сопоставление изменения удельной поверхности образцов, полученных в ходе старения, с изменением их фазового состава показывает, что в течение индукционного периода до тех пор, пока не происходит разложение $\text{Cu}(\text{OH})_2$, удельная поверхность образцов не изменяется. Уменьшение размера поверхности происходит лишь тогда, когда появляется фаза CuO . Это позволяет заключить, что величина удельной поверхности образцов однозначно определяется степенью разложения гидроокиси. Для иллюстрации этого на рис. 1.40 нанесены значения удельной поверхности образцов, полученных при старении гидроокиси в различных условиях, в зависимости от их фазового состава. Независимо от условий старения удельная поверхность уменьшается пропорционально содержанию CuO в образцах от $60\text{--}70 \text{ м}^2/\text{г}$ (поверхности фазы

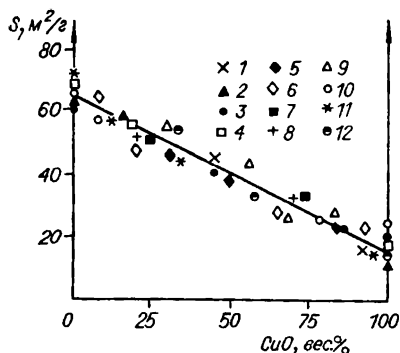


Рис. 1.40. Зависимость величины поверхности гидроокиси меди от степени превращения в CuO [145].

1—4 — старение в воде при 25, 50, 75 и 100°C; 5—8 — в маточном растворе при 25, 50, 75 и 100°C; 9, 10 — в растворах NaCl и NaOH ; 11 — после высушивания в воде при 50°C; 12 — в воде при перемешивании при 50°C.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ до $15 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ (поверхности фазы CuO). Сопоставление размеров кристаллов окиси меди, определенных рентгенографически, электронно-микроскопически и электронно-графически, показывает, что соматоиды размером несколько тысяч ангстрем состоят из блоков диаметром 300 Å, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц диаметром 40 Å. По адсорбционным данным, удельная поверхность окиси меди обра-

зована частицами диаметром 600 Å, состоящих, видимо, из отдельных блоков размером 300 Å.

4. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРООКИСЕЙ

Экспериментальный материал, рассмотренный в настоящей главе, показывает, что дисперсность и соответственно величина поверхности гидроокисей⁸ могут сильно варьировать в зависимости от их природы и условий приготовления. Даже для одного и того же вещества при изменении pH, температуры осаждения и других факторов величина поверхности может изменяться более чем на 2 порядка.

Как уже было сказано, исследованные гидроокиси можно разбить на три группы. К первой следует отнести практически некристаллизующийся силикагель, являющийся кислотой, хотя и слабой. Величина поверхности

⁸ В дальнейшем для краткости все рассматриваемые вещества — как гидроокиси, так и оксигидраты — будем именовать «гидроокисями».

этого вещества зависит главным образом от содержания катионов, входящих в состав геля в результате хемосорбции или неполного гидролиза исходных веществ. К гидроокисям второй группы относятся Sb_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Хотя на величину их поверхности также оказывают влияние примеси продуктов неполного гидролиза, однако вследствие легкой кристаллизруемости этих веществ, наряду с образованием первичных частиц, имеет место ориентированное срастание монокристалликов; степень срастания определяет конечный размер поверхности. И наконец, труднокристаллизующиеся гидроокиси третьей группы характеризуются склонностью к химическим и фазовым превращениям в процессе осаждения и старения. Эти превращения сопровождаются изменением степени дисперсности как в направлении понижения, так и повышения. Например, в случае гидроокиси алюминия фазовое и химическое превращение аморфной гидроокиси, содержащей большое количество основной соли, в псевдобемит сопровождается распадом первоначальных конгломератов на первичные частицы — «мелкую фазу». В случае гидроокиси железа превращение аморфной гидроокиси $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$), так же как и в случае гидроокиси алюминия, сопровождается распадом первоначальных крупных конгломератов и образованием россыпи частиц «мелкой фазы» размером 30—40 Å. Дальнейшее обезвоживание до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к резкому увеличению размера частиц и соответственному уменьшению величины поверхности.

На основании изложенного можно предположить, что во всех изученных случаях процесс формирования гидроокисей протекает в принципе по одному и тому же многостадийному механизму, отдельные стадии которого в зависимости от природы вещества имеют ту или иную скорость, что вносит большие или меньшие изменения в свойства конечного продукта.

Основные стадии процесса образования гидроокисей представлены на рис. 1.41⁹, на котором скорости соот-

⁹ Следует подчеркнуть, что изложенная схема идеализирована: процессы протекают во времени, каждый по своему кинетическому закону, и поэтому на каждой стадии наряду с основными компонентами система содержит большее или меньшее количество продуктов предыдущих или последующих стадий.

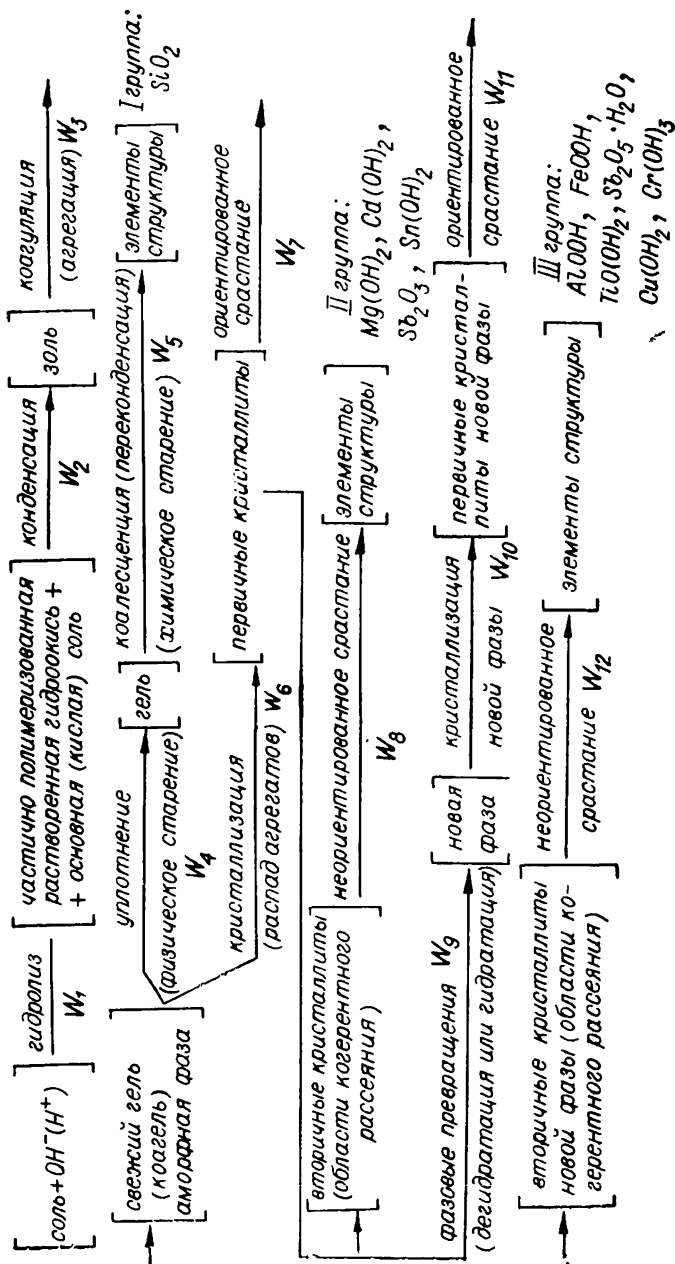


Рис. 141. Механизм образования гидроокисей.

ветствующих стадий обозначены через W. Первой стадией процесса является гидролиз исходного вещества, в результате которого образуются частично полимеризованные продукты, содержащие большее или меньшее количество основных или кислых солей. При изменении условий, например с повышением pH, или с течением времени протекает дальнейший гидролиз, и доля звеньев основной (или кислой) соли в осадке уменьшается. Одновременно происходит конденсация между частицами, благодаря чему размер их возрастает, а устойчивость в растворе уменьшается. В результате по достижении частицей некоторой величины появляется поверхность раздела частица — жидкость, и раствор превращается в золь. Поскольку золь в принципе неустойчив, с течением времени он более или менее быстро коагулирует, образуя гель или коагель. В процессе коагуляции происходит агрегация первичных частиц в крупные конгломераты. Следует отметить, что скоагулировавшие частицы связаны внутри конгломератов сравнительно слабыми силами и в известной мере сохраняют свою индивидуальность. Подтверждением этого является легкость, с которой происходит пептизация осадка при изменении состава окружающей среды.

Дальнейшие превращения осадков зависят от природы гидрогеля. В случае некристаллизующихся гидрооксидов первой группы основные изменения поверхности происходят при сушке, как правило, это необратимые изменения размера частиц (коалесценция¹⁰). Необратимость обусловлена тем, что связи между частицами из коагуляционных превращаются в конденсационные.

Если гидроокись способна кристаллизоваться, то превращения, которые претерпевают частицы осадка, осложняются: аморфные первичные частицы кристаллизуются и срастаются, зачастую ориентированно, и величина поверхности сильно уменьшается.

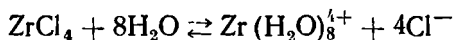
Еще более сложные превращения претерпевают гидрогели третьей группы. В этом случае в процессе старения происходят различные превращения, например дегидратация, в результате которых тригидраты превращаются в моногидраты и далее в окиси, или, наоборот,

¹⁰ Термином «коалесценция» будем обозначать необратимый процесс, в результате которого первичные частицы срастаются друг с другом, теряя при этом свою индивидуальность».

моногидраты гидратируются до тригидратов, как это имеет место при превращении псевдобемита в байерит.

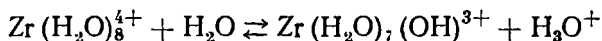
Ниже более подробно рассмотрено протекание отдельных стадий процесса формирования гидроокиси.

Гидролиз. Первая стадия образования гидроокиси — гидролиз исходного вещества. Исследованию этого процесса посвящено много работ, в результате которых установлено, что уже при растворении соли в воде происходит быстрая гидратация катиона. Например, ион Zr^{4+} , имеющий восьмерную координацию в отношении молекул воды, связывает 8 молекул воды, образующих квадратную антипризму вокруг центрального атома:

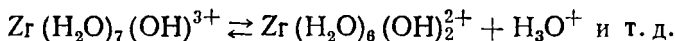


Аналогичным образом гидратируются и другие соли слабых оснований: алюминия, железа, тория и др.

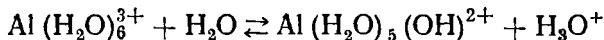
С течением времени или с повышением pH происходит гидролиз гидратированной частицы, при котором имеет место перенос протона по связи $Me-OH_2$. Результатом этого является замещение аквагруппы внутри комплексного иона на гидроксил и освобождение протона, например:



и далее



Или



Продукты гидролиза, образовавшиеся на этой стадии процесса, конденсируются. Состав продуктов зависит как от условий образования (способа получения, pH среды), так и от природы катиона. Например, при гидролизе хлорокиси циркония образуется тетрамер состава $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{18}^{8+}$, который стабилен и является единственной частицей, существующей в кислых растворах $ZrCl_4$ и хлорокиси циркония [146].

Многоядерные комплексы, содержащие различное количество атомов металла, образуются также при гидролизе солей алюминия [136], железа [97] и других тяжелых металлов. В работе [147] сделан вывод, что все комплексы, образующиеся в заметных количествах, могут быть представлены формулой $[\text{Me}(\text{OH})_m\text{Me}]_n$, где величина m зависит от условий гидролиза и природы металла и может изменяться в широких пределах.

Процесс гидролиза солей с образованием многоядерных комплексов протекает во времени, для установления равновесия иногда требуется до нескольких десятков часов. В обычных условиях (по крайней мере, в лаборатории) зачастую используют заранее приготовленные растворы, возраст которых не контролируется и которые поэтому могут содержать ионы разной степени полимеризации, что также может оказывать влияние на дисперсность образующихся частиц. В качестве примера влияния возраста раствора на размер частиц образующегося осадка можно привести работу [148], в которой показано, что размер частиц BaSO_4 зависит от возраста исходного раствора BaCl_2 : с увеличением возраста раствора BaCl_2 дисперсность частиц BaSO_4 и, следовательно, число их в единице объема уменьшается и затем становится постоянным.

| | | | | | | | | |
|---|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Возраст раствора BaCl_2 , ч . . . | 0 | 3,0 | 4,5 | 10 | 22 | 34 | 72 | 1248 |
| Число частиц в 1 л $\times 10^{-9}$ | 16,4 | 4,0 | 3,5 | 1,9 | 1,3 | 1,2 | 1,1 | 1,2 |

Это интересное явление можно объяснить тем, что в процессе старения исходного раствора хлористого бария происходит гидролиз его, сопровождающийся образованием полимерных ионов, размер которых оказывает влияние на величину частиц.

Содержание продуктов неполного гидролиза оказывает существенное влияние на величину поверхности гидроокиси: во многих случаях увеличение содержания основных или кислых солей обуславливает более или менее значительное уменьшение величины поверхности. Содержание анионов или катионов в гидроокиси определяется кислотно-основными свойствами системы гидроокись — среда: а) при увеличении кислотных свойств гидроокиси возрастает связывание катионов, а связыва-

ние анионов снижается; б) для осадков одной и той же природы эффективность действия анионов или катионов зависит от их природы. Во многих случаях зависимость между содержанием примесей и величиной поверхности ксерогеля определяется эмпирическим уравнением типа

$$\lg S = \lg S^0 - \alpha [C] \text{ или } S = S^0 - \beta [C].$$

Здесь S^0 — величина поверхности гидроокиси, не содержащей примесей; α и β — коэффициенты, характеризующие чувствительность величины поверхности к изменению содержания катионов или анионов в гидрогеле. В тех случаях, когда продукт неполного гидролиза образует отдельную фазу, как это, например, наблюдается для Sb_2O_3 , гидроокисей Sn^{IV} и меди, величина поверхности снижается пропорционально содержанию основной соли.

Конденсация. В результате полимеризации и конденсации первичных продуктов гидролиза образуются полимолекулы, которые наряду с гидроокисью могут содержать большее или меньшее количество основных (или кислых) солей. Возникающие в результате этого сравнительно крупные макромолекулы являются первичными частицами золя. Во многих случаях они имеют сферическую форму [11, 89, 90, 111]. Можно было предполагать и, как будет показано ниже, для большинства гидроокисей это действительно имеет место, что частицы золя и являются первичными элементами будущей структуры ксерогеля¹¹. Поэтому рассмотрение процесса формирования частиц на стадии конденсации представляет большой интерес.

Из классической литературы известно, что процесс образования новой фазы состоит из двух основных стадий: образования зародыша и его роста. Размер частиц определяется соотношением скоростей этих стадий. Скорость образования стабильных зародышей определяется уравнением

$$I = K_1 \exp \left(- \frac{a\sigma^3 M^2 N}{3\rho^2 (RT)^3 \ln^2 (C/C_0)} \right), \quad (1.1)$$

¹¹ В дальнейшем изложении частицы минимального размера, определенные независимыми методами, будем называть «первичными».

скорость их роста

$$\lambda = K_2 \exp \left(- \frac{b\kappa^2 MN}{\rho \delta^2 (RT)^2 \ln (C/C_0)} \right) \quad (1.2)$$

и радиус стабильного зародыша

$$r_k = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln (C/C_0)}, \quad (1.3)$$

где K и a — постоянные; b — коэффициент, учитывающий форму зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела зародыш — раствор; κ — периферийная энергия двумерного зародыша; M — масса, г/моль; N — число Авогадро; ρ — плотность, г/см³; T — абсолютная температура, К; R — газовая постоянная; δ — толщина двумерного зародыша; C и C_0 — текущая и равновесная концентрации вещества в растворе; отношение C/C_0 характеризует пересыщение системы. Так как с увеличением пересыщения вероятность образования зародыша резко возрастает [70]; то размер стабильных зародышей новой фазы должен зависеть как от химической природы гидроокиси, от которой зависят величина поверхностного натяжения, плотность и растворимость, так и от условий приготовления, определяющих температуру и текущую концентрацию реагентов, а именно: с повышением температуры и пересыщения дисперсность частиц должна возрастать.

В рассматриваемом случае степень пересыщения будет зависеть от растворимости гидроокиси и соотношения скоростей гидролиза W_1 и конденсации W_2 . Если скорость гидролиза W_1 , определяющая величину текущей концентрации C , значительно больше скорости конденсации, а растворимость мала, то возможно возникновение сильного пересыщения, и скорость образования, а следовательно, и дисперсность первичных частиц будут велики. В противоположном случае, когда $W_2 \gg W_1$, концентрация исходного вещества C_0 снижается, что приводит к уменьшению пересыщения и преобладанию роста частиц над их образованием, вследствие чего размер должен возрастать. Аналогичная ситуация возникает и в том случае, когда в результате образования зародышей пересыщение в системе снижается до такого уровня, что возникновение новых становится невозможным, а рост их еще может продолжаться.

Если предположить, что размер частиц ксерогеля равен или пропорционален величине стабильных зародышей, радиус которых определяется уравнением (1.3), то размер первичных частиц гидроокиси должен зависеть от химической природы гидроокиси, обуславливающей параметры этого уравнения.

Для выяснения влияния химической природы осадков на величину их поверхности и размер частиц рассмотрим результаты измерений, проведенных как нами, так и другими авторами (табл. 1.18). Свойства исследованных гидроокисей изменяются в широких пределах: молекулярный вес в 10 раз, плотность в 3 раза, растворимость на 4 порядка и произведение растворимости на 40 порядков; максимальные значения величины поверхности также изменяются в больших пределах. Несмотря на это, минимальный диаметр частиц, за небольшим исключением, находится в пределах 30—50 Å. Поэтому в большинстве случаев максимальная величина поверхности ксерогеля (S^0), равная суммарной поверхности первичных частиц, однозначно определяется плотностью гидроокиси и может быть выражена следующей приближенной формулой: $S^0 = A \cdot 10^3 / \rho$, м²/г, где ρ — плотность г/см³; A — постоянная, равная $1,5 \pm 0,4$.

Экспериментальный факт независимости размера первичных частиц от растворимости и других свойств гидроокиси нельзя объяснить случайной компенсацией величин, входящих в уравнение (1.3)¹². По-видимому, в области высоких пересыщений скорость образования зародышей настолько велика, что лимитирующим этапом является скорость не самого процесса конденсации, а, возможно, диффузии молекул к поверхности раздела зародыш — раствор.

Коагуляция. Образовавшиеся на предыдущей стадии высокодисперсные системы — золи в принципе неустойчивы и с течением времени в зависимости от условий образования и природы гидроокиси более или менее быстро коагулируют. Процесс коагуляции протекает ступенчато: в результате столкновений из первичных ча-

¹² Неприменимость классической теории к образованию коллоидных частиц была отмечена уже в работах Каргина и Берестневой [128], а также Воюцкого [171].

стиц возникают агрегаты, имеющие форму «цепей» и «гроздей» [11, 89, 90, 128], в которых частицы объединены слабыми коагуляционными силами. Размеры рыхлых агрегатов первичных частиц, достигающие порядка сотен ангстрем, зависят от химической природы вещества, а для одного и того же вещества — от условий образования (концентрации, pH и т. д.) [172]. В зависимости от условий получения — температуры, pH и наличия коагулятора в среде — вторичные образования («цепи» и «гроздья») постепенно объединяются в крупные хлопья, которые со временем теряют агрегативную устойчивость и коагулируют. В отличие от первичных частиц величина агрегатов в зависимости от условий получения и возраста системы может колебаться в широких пределах: в ряде работ показано, что различные гидроокиси образуют агрегаты размером от 200 до 1000 Å [111]. Коагуляция приводит к образованию геля (студня) или коагеля, как это мы видели при рассмотрении закономерностей формирования силикагеля.

Коагуляционные связи непрочны, и образовавшийся гель или осадок при изменении условий, например механическом воздействии или введении пептизатора, может снова превратиться в золь. Однако по мере старения геля реакционноспособные группы, находящиеся на поверхности различных частиц, могут реагировать между собой с выделением воды и образованием кислородных мостиков между частицами¹³. Возникающие в результате этого «конденсационные» структуры значительно прочнее коагуляционных [173], и происходящие при их образовании изменения свойств геля необратимы [174].

Следует, однако, отметить, что агрегация первичных частиц, приводящая к коагуляции, не обязательно ведет к их укрупнению; по крайней мере при невысоких pH, температурах и не очень больших временах старения первичные частицы геля имеют такую же величину, как и в золе. Подтверждением этого является работа Киселева с соавт. [12], в которой при исследовании электронно-микроскопическим методом образования золя и геля SiO_2 было найдено, что размер первичных глобул в процессе превращения системы остается неизменным. Тем же методом установлено, что кристаллиты

¹³ По терминологии Неймарка, этот процесс называется «химическим старением».

псевдобеми́та состоят из сферических частиц «мелкой фазы» размером около 30 Å, образующих сравнительно длинные нити [127—130]. Это показывает, что сам по себе процесс коагуляции первоначального золя, не осложненный последующими процессами, еще не приводит к увеличению размера первичных частиц и соответственно уменьшению поверхности конечного ксерогеля. Вместе с тем стадия коагуляции оказывает существенное влияние на процесс приготовления катализатора или носителя, так как от нее зависят физические свойства осадка — его объем, количество связываемой воды, фильтруемость и пр.: чем лучше скоагулирован осадок, т. е. чем крупнее и плотнее образовавшиеся агрегаты, тем легче протекают фильтрации и отмывка продукта.

Переконденсация и коалесценция. Наряду с образованием крупных агрегатов, происходящим без изменения размера первичных частиц, понижение свободной энергии системы может осуществляться в результате роста первичных образований. Это возможно благодаря процессам переконденсации и коалесценции. Причина переконденсации заключается в более высокой растворимости высокодисперсных частиц по сравнению с грубодисперсными, вследствие чего при подходящих условиях происходит растворение мелких частиц с последующим выделением вещества на более крупных. По аналогии с известным изменением дисперсности жидких капель этот процесс обычно называют «перегонкой» или «переконденсацией». Протеканию процесса по этому механизму благоприятствует высокая концентрация исходного вещества в растворе, и при повышении температуры и растворимости доля этого механизма возрастает.

Обширные исследования многих авторов показали, что в обычных условиях, т. е. при невысоких рН и температурах и не очень длительных временах старения, процесс переконденсации не оказывает существенного влияния на величину поверхности ксерогелей¹⁴.

Более распространенным процессом, приводящим к уменьшению поверхности, является коалесценция первичных частиц во время сушки гидрогеля. Глубина про-

¹⁴ К аналогичному выводу пришел также Воюцкий при обсуждении вопросов, связанных с потерей устойчивости коллоидных систем [171].

текания процесса коалесценции в основном зависит от степени гидролиза исходных веществ: при малом содержании продуктов неполного гидролиза коалесценция незначительна и размер частиц близок к минимальному. С увеличением содержания основных (или кислых) солей размер частиц возрастает, а величина поверхности уменьшается.

На основании работ [47, 175] более вероятным представляется, что уменьшение размера поверхности происходит в результате «зарастания» мест контакта между глобулами осадка. Это обусловлено тем, что в менисках, образующихся при сушке в местах контакта между глобулами, создаются условия, аналогичные гидротермальным, что благоприятствует переносу вещества с выпуклой части поверхности глобул в места контактов между ними. Если гидроокись свободна от основных или кислых солей, то растворимость ее мала и скорость массопереноса с поверхности глобул в места контакта незначительна. Влияние продуктов неполного гидролиза обусловлено более высокой растворимостью основных или кислых солей по сравнению с чистой гидроокисью, благодаря чему скорость зарастания возрастает.

Кристаллизация и срастание. Если гидроокись способна кристаллизоваться, то скорость и глубина кристаллизации могут оказать существенное влияние на формирование поверхности ксерогеля. Наиболее четко проявляется это влияние в случае медленно кристаллизующихся и склонных к фазовым превращениям гидроокисей, для которых возможно измерение скоростей всех стадий. Типичные представители этого типа — гидроокиси алюминия, железа, хрома, меди и др. Многими авторами показано, что в большинстве случаев свежеосажденные гидроокиси этого типа не имеют определенного химического состава, содержат большие или меньшие количества сверхстехиометрической «воды» и продуктов неполного гидролиза. Различными методами установлено, что нестаревшие гидроокиси состоят из сравнительно крупных бесформенных агрегатов более мелких частиц. При старении свежего осадка в воде или в маточном растворе наряду с изменениями химического состава (гидролизом и дегидратацией) происходит кристаллизация. При этом крупные агрегаты распадаются, оставляя россыпь первичных частиц размером 30—60 А.

Кристаллизация возможна двумя путями: а) растворением аморфной фазы, являющейся смесью гидроокиси и сравнительно хорошо растворимой основной соли, с последующим гомогенным образованием зародышей и ростом их из раствора; б) срастанием самопроизвольно образовавшихся элементов кристаллической решетки очень малого размера. Более вероятным представляется второй путь, так как известно, что гомогенное зародышеобразование требует большой затраты энергии [69, 70]. Кроме того, второй путь лучше объясняет постоянство величины частиц «мелкой фазы» в широком интервале условий осаждения. Если бы образование зародышей и рост их происходили в растворе, то размер этих частиц должен был сильно зависеть от растворимости и, следовательно, от рН и температуры, чего в действительности не наблюдается.

С течением времени частицы, из которых состоит гель, укрупняются и кристаллическая структура их совершенствуется. Протекание этого процесса возможно как перекристаллизацией через растворение мелких кристалликов и рост более крупных, так и срастанием мелких кристалликов в более или менее крупные конгломераты. Так как для многих гидроокисей рентгеновские и микродифракционные измерения показали, что при старении существенного увеличения областей когерентного рассеяния не происходит, можно думать, что в этих случаях рост частиц происходит не путем перекристаллизации, а путем срастания в более или менее совершенные частицы более высоких порядков.

В процессе срастания можно выделить несколько этапов: 1) срастание нескольких десятков первичных частиц в мелкие иголки, 2) мелких иглолок в длинные иглы и 3) игол в нити. Первая стадия процесса срастания, образование тонких «ажурных» иглолок, по-видимому, обусловлена броуновским движением первичных частиц, в результате которого частицы ассоциируются в цепочки, подобно тому, как это наблюдалось различными авторами для глобул силикагеля [11, 12] и других коллоидных частиц. При срастании кристалликов возможно как ориентированное их расположение, так и беспорядочное. В первом случае кристаллики срастаются таким образом, что направление главных осей совпадает, в результате при рентгенофазовом анализе наблюда-

ется увеличение областей когерентного рассеяния и соответственно кажущийся рост первичных кристалликов. Во втором случае методом рентгенофазового анализа определяется значительно меньший размер «первичных» кристалликов, чем это следует из адсорбционных измерений. Поскольку адсорбционным методом определяют лишь внешнюю поверхность кристаллитов, доступную молекулам адсорбата, это указывает на большую плотность упаковки.

Механизм образования игольчатых и нитевидных частиц можно объяснить на основе представлений, развитых Толстым и сотр. [176, 177]: коллоидные частицы являются жесткими диполями с моментами, на много порядков превышающими дипольные моменты молекул. Естественно, что наличие у первичных частиц дипольного момента благоприятствует их ориентированному срастанию в иглы и нити.

Кристаллизация осадков оказывает весьма существенное влияние на величину поверхности гидроокисей. Характер этого влияния может быть различным. Как уже упоминалось, кристаллизация аморфной гидроокиси алюминия или сурьмы обуславливает значительное увеличение размера поверхности. Это вызвано уменьшением содержания аморфной фазы, являющейся источником продуктов неполного гидролиза, стимулирующих коалесценцию. Кроме того, в присутствии аморфной фазы происходит плотная упаковка частиц, и часть поверхности ксерогеля становится недоступной для молекул адсорбата. Срастание частиц приводит к большему или меньшему снижению величины поверхности. В работе [144] показано, что гидроокись меди, состоящая из мелких иголок (первый этап кристаллизации), обладает поверхностью, равной $150\text{--}180\text{ м}^2/\text{г}$, на втором этапе кристаллизации величина поверхности уменьшается до $60\text{--}70\text{ м}^2/\text{г}$, а после третьего — до $6\text{--}7\text{ м}^2/\text{г}$. Существенное уменьшение размера поверхности при срастании наблюдалось также для гидроокиси железа [111].

Особенно повышается роль процессов срастания в случае быстро кристаллизующихся гидроокисей. Как уже говорилось, высушенные гидроокиси представляют собой крупные сrostки микронных размеров, по краям которых различаются первичные частицы диаметром около 50 \AA . Для гидроокисей этого типа наблюдаются

значительные различия в величинах поверхности, вычисленных электронно-микроскопическим, рентгеновским и адсорбционным методами, что объясняется быстрым срастанием первичных кристалликов, как ориентированным, так и беспорядочным.

Фазовые превращения. Для ряда гидроокисей в процессе старения наблюдается не только изменение дисперсности, но и химические и фазовые превращения. Примерами служат превращения гетита в гематит, псевдобемита в байерит и гидроокиси меди в окись. В области высоких рН и низких температур одновременно с увеличением содержания байерита уменьшаются содержание псевдобемита и величина поверхности. Это указывает на то, что образование байерита происходит путем гидратации псевдобемита. Механизм фазового превращения, происходит ли оно через растворение псевдобемита с последующей гидратацией и кристаллизацией байерита из раствора или гидратацией твердой фазы, не вполне ясен.

При старении в воде и водных растворах солей и щелочей гидроокись меди дегидратируется с образованием окиси. В неводной среде образования CuO не происходит. Зависимость скорости реакции разложения от природы окружающей жидкости привела авторов [145] к выводу о том, что процесс протекает путем растворения гидроокиси с последующей кристаллизацией окиси из раствора. Подтверждением такого механизма является увеличение скорости реакции при увеличении растворимости. Однако результаты электронно-микроскопических исследований [145] указывают на возможность другого механизма. Можно представить, что разложение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ начинается с поверхности кристаллита и вследствие изменения удельного объема¹⁵ ($\Delta V=0,17$) происходит распад кристаллита на первичные частицы, видимые в электронном микроскопе. Эти частицы превращаются в CuO и затем срастаются в агрегаты. Такой механизм подтверждается постоянством размеров первичных частиц, диаметр которых и в этом случае равен 40 \AA .

Химические превращения в процессе старения оказывают очень сильное влияние на величину поверхности

¹⁵ Влияние изменения удельного объема при фазовых превращениях на свойства систем рассмотрено более подробно в гл. 2 и 5.

продуктов реакции: во многих случаях размер кристаллитов возрастает, в результате чего величина поверхности уменьшается. Эти изменения обусловлены не столько увеличением размера первичных частиц, сколько увеличением скорости их срастания.

Механизмы фазовых превращений и срастания частиц в настоящее время окончательно не выяснены и нуждаются в детальном изучении.

5. ВЫВОДЫ

На основании изложенного материала можно сделать некоторые общие выводы о закономерностях формирования поверхности однокомпонентных гидроокисей и оксигидратов.

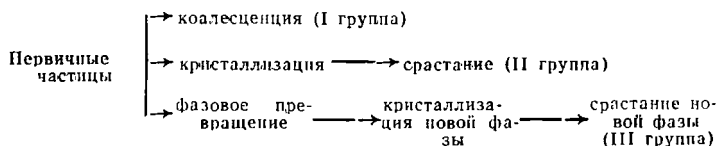
1. Формирование поверхности гидроокисей и оксигидратов в процессе осаждения представляет собой многостадийный процесс, протекающий во времени. Образование различных гидроокисей происходит по сходным механизмам, у которых первые три стадии — гидролиз, конденсация и агрегация частиц — являются общими.

2. Вследствие высоких пересыщений, возникающих при осаждении труднорастворимых гидроокисей, скорость конденсации молекул значительно больше скорости ориентации их в кристаллическую решетку. Поэтому независимо от химической природы вещества при осаждении образуются сферические или овальные частицы размером $40 \pm 10 \text{ \AA}$ (первичные частицы). Постоянство размера этих частиц, по-видимому, обусловлено условиями диффузии молекул гидроокиси из объема маточного раствора к зародышу в процессе осаждения.

В условиях, когда скорости дальнейших превращений частиц невелики, элементами структуры, образующими поверхность тела, являются первичные частицы, возможно, стабильные зародыши. В этих условиях величина поверхности ксерогеля равна суммарной поверхности первичных частиц и может быть выражена следующей приближенной формулой: $S^0 = A \cdot 10^3 / \rho$, $\text{м}^2/\text{г}$, где ρ — плотность; A — постоянная величина, равная $1,5 \pm 0,4$.

3. Дальнейшие превращения частиц мелкой фазы определяются химическими свойствами системы, а также условиями осаждения и старения. Исследованные гид-

роокиси можно разделить на три группы, различающиеся скоростями и направлением процессов превращения первичных частиц. Процессы, протекающие при формировании поверхности гидроокисей различных групп, можно выразить следующей упрощенной схемой:



4. В обычных условиях получения гидроокисей в состав осадков включается большее или меньшее количество продуктов неполного гидролиза основных или кислых солей. Присутствие их в аморфном осадке гидроокиси обуславливает увеличение скорости коалесценции первичных частиц, вследствие чего величина поверхности ксерогеля снижается.

5. У легкокристаллизующихся гидроокисей скорость ориентации молекул в кристаллическую решетку и ориентированного срастания образовавшихся зародышей в агрегаты велика. Поэтому, хотя образующиеся в процессе осаждения первичные частицы также малы, они очень быстро срастаются, причем частично ориентированно, и образуют сравнительно крупные конгломераты более или менее плотно упакованных первичных частиц. В этих случаях элементами структуры, образующими поверхность, являются конгломераты первичных частиц.

6. Происходящие в процессе получения гидроокисей изменения фазового состава сопровождаются резким изменением степени срастания первичных частиц; в результате существенно меняется и размер поверхности.

Таким образом, величина поверхности гидроокиси — сложная функция природы гидроокиси и условий ее приготовления: от химической природы зависят скорости гидролиза, кристаллизации и фазовых переходов, а также плотность гидроокиси; от условий приготовления зависит содержание продуктов неполного гидролиза и, следовательно, скорость коалесценции и срастания

ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлев Л. Т., Киселев А. В. Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема. — ЖФХ, 1963, т. 39, № 2.

2. Lange K. R. The Characterization of Molekular Water on Silica Surfaces.—“J. Colloid. Sci.”, 1965, v. 20, N 3, p. 231—240.
3. Anderson J. H., Wickersheim K. A. Near infrared Characterization of Water and Hydraxyl Groups on Silica Surfaces.—“Surface Sci.”, 1964, v. 2, N 2, p. 252—260.
4. Каргин В. А. Адсорбция электролитов на кремнекислоте, полуторных окислах и их смешанных гелях.—«Успехи химии», 1939, т. 13, № 7, с. 998—1019.
5. Дзисько В. А., Борисова М. С. Влияние кислотности окисных катализаторов на их каталитическую активность. I. Полимеризация изобутилена.—«Кинетика и катализ», 1960, т. 1, № 1, с. 144—152.
6. Никольский Б. В., Григоров О. Н. Зависимость поглощения ионов бария силикагелем от pH и концентрации их в растворе.—«Докл. АН СССР», 1945, т. 1, с. 325—328.
7. Булатов М. И., Алесковский В. Б. Сорбция катионов на активном кремнеземе.—ЖПХ, 1963, т. 36, № 3, с. 522—525.
8. Ti Tien H. Interaction of Alkali Metal Cations with Silica Gel.—“J. Phys. Chem.”, 1965, v. 69, N 1, p. 350—352.
9. Ярославский Н. Г. Инфракрасный спектр поглощения микропористого адсорбента типа силикагеля.—ЖФХ, 1950, т. 24, № 1.
10. Киселев А. В. К вопросу о структуре силикагеля.—«Коллоидный журнал», 1936, т. 2, № 1, с. 17—25.
11. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А. Электронно-микроскопическое исследование SiO_2 зольей.—«Коллоидный журнал», 1949, т. 11, № 6, с. 369—370.
12. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Чэнь Вэнь-хан. Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследование силиказолей и силикагелей.—«Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 52—58.
13. Aschey K. D., Innes W. B. Control of Rhysical Structure of Silica—Alumina Catalyst.—“Ind. Eng. Chem.”, 1952, v. 44, N 12.
14. Неймарк И. Е. Силикагель, свойства, применения и методы его получения.—«Успехи химии», 1956, т. 25, № 6, с. 748—769.
15. Оккерсе К. Пористый кремнезём.—В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б. Г. Пер. с англ. М., «Мир», 1973, с. 233—284.
16. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., «Стройиздат», 1959. 288 с.
17. Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. Пути получения силикагелей с заданной структурой.—«Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 2.
18. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, «Наукова думка», 1973. 200 с.
19. Gärtner K., Grissbach R. Oberflächengrosse und Porenstruktur von Kieselgelen in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte.—“Kolloid Z.”, 1958, Bd 100, N 1, S. 21—26.
20. Plank C. I., Drake L. C. Differences between Silica and Silica—Alumina Gels. 1. Factors Affecting the Porous Structure of these Gels.—“J. Colloid Sci.”, 1947, v. 2, N 4, p. 399—412.
21. Липкинд Б. А., Капацинский С. В., Кустова Г. А., Маслова А. А. Получение и свойства гранулированных синтетических адсорбентов для процессов нефтепереработки.—В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л., ГХИ, 1969, с. 156—165.

22. Sing K. S. W., Madelev J. D. The Surface properties of Silica Gels. I. Importance of pH in the preparation from sodium silicate and sulphuric acid.—"J. Appl. Chem.", 1953, v. 3, N 12.
23. Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. А., Дзисько В. А., Древинг В. П., Киселев А. В., Лихачева О. А. Влияние условий приготовления на структуру силикагеля.—ЖФХ, 1948, т. 22, № 5.
24. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 3. Роль процесса созревания нейтрального и щелочного гидрогелей в формировании пористой структуры ксерогелей.—«Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 6, с. 734—738.
25. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. О влиянии промывной жидкости на процесс формирования структуры силикагеля.—«Коллоидный журнал», 1953, т. 15, № 1, с. 45—59.
26. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б. Влияние катионов и pH гидрогеля кремневой кислоты на структуру сухого силикагеля.—«Коллоидный журнал», 1956, т. 18, № 2, с. 219—225.
27. Слиякова И. Б., Неймарк И. Е. Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред.—«Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 84—91.
28. Шейнфайн Р. Ю. Роль кислотной обработки гидрогеля кремнекислоты в формировании пористой структуры ксерогеля.—«Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 6, с. 756—760.
29. Шейнфайн Р. Ю., Кругликова Н. С., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. I. Влияние кислотной обработки гидрогеля на размер и плотность упаковки частиц ксерогеля.—«Коллоидный журнал», 1963, т. 25, № 6, с. 732—737.
30. Янковська Г. Ф., Піонтовська М. А., Неймарк І. Е. Застосування методу мічених атомів для в'ясування ролі промивної рідини в процесі формування структури силікагелів.—«Доповіді АН УкрРСР», 1955, № 1, с. 87—91.
31. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. Влияние возраста гидрогеля при замене интермицеллярной воды органической жидкостью на пористую структуру силикагеля.—«Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 2, с. 256—259.
32. Высоцкий З. З., Шаля В. В. Теплоты гидратации некоторых катионов и влияние адсорбции последних на структуру силикагеля.—«Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 29—33.
33. Wolf F., Beyer H. Über Beziehungen zwischen Herstellungsbedingungen und Oberflächenstrukturen von Kiesilgelen.—"Kolloid Z.", 1959, Bd 165, N 2, S. 151—155.
34. Аристов Б. Г., Давыдов В. Я., Дрогалева И. В., Карнаухов А. П., Киселев А. В., Королев А. Я., Поляков А. Л. Модифицирование высокодисперсного кремнезема-аэросила гидротермальной обработкой.—«Коллоидный журнал», 1962, т. 24, № 5, с. 513—521.
35. Акшигская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей. III. Влияние условий приготовления и последующей гидротермальной обработки на структуру пор силикагеля.—ЖФХ, 1964, т. 38, № 2, с. 488—490.
36. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Неймарк И. Е. Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремневой кислоты. I. Кинетика старения силикагидрогеля в нейтральной среде.—«Укр. хим. журн.», 1965, т. 31, № 11, с. 1149—1157.

37. Чертов В. М., Джембаева Д. Б., Неймарк И. Е. Исследование кинетики гидротермального старения гидрогеля кремниевой кислоты. II. Изучение кинетики старения силикагидрогеля в щелочной и кислой средах.— «Укр. хим. журн.», 1965, № 12, с. 1253—1258.
38. Holmes H. N., Anderson J. A. A new Type of Silica Gel.— "Ind. Eng. Chem.", 1925, v. 17, N 3, p. 280—282.
39. Holmes H. N., Ramsay J., Elder A. L. Platinized Silica as Catalysts for the Oxidation of Sulfur Dioxide.— "Ind. Eng. Chem.", 1929, v. 21, N 9, p. 850—853.
40. Дзисько В. А., Борисова М. С., Красиленко Н. П., Тарасова Д. В. Способ получения силикагеля. Авт. свид. СССР № 175925, 1964.— «Изобрет., пром. образцы, тов. знаки», 1965, № 21.
41. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Вишнякова Г. П. Способ получения формованного силикагеля. Авт. свид. СССР № 191494, 1965.— «Изобрет., пром. образцы, тов. знаки», 1967, № 4.
42. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Борисова М. С., Тихова А. С., Вишнякова Г. П., Назарова Р. И., Рыжак С. В. Способ получения и свойства формованного силикагеля.— «Хим. пром.», 1967, № 4, с. 284—286.
43. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Гусева М. А. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. I. Силикагель.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 5, с. 1126.
44. Grienberg S. A., Sinclair D. The Polymerization of Silicic Acid.— "J. Phys. Chem.", 1955, v. 59, N 5, p. 435—440.
45. Moulic S. P., Mullick D. K. Catalysis in the Polymerization of Silicic Acid.— "J. Polymer Sci.", 1965, v. 4, N 4, p. 811—820.
46. Стрелко В. В. Механизм полимеризации кремневой кислоты.— «Коллоидный журнал», 1970, т. 32, № 3, с. 430—435.
47. Тарасова Д. В., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А., Гаврилов В. Ю., Хуторянская А. У. Формирование поверхности силикагелей, получаемых из кремнезоль.— «Коллоидный журнал», 1977, т. 39, № 1.
48. Бакки Ю. М., Гурьянова Р. Н., Мальян Л. Н., Гельштейн А. И. Каталитические свойства системы SnO_2 — Sb_2O_5 в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутенов в дивинил.— «Нефтехимия», 1967, т. 7, № 4, с. 537—545.
49. Wakabayshi R., Kamija J., Onta N. Oxidation of Propylene over the Tin-Antimony Oxide Catalysts. 1. Dependency of Acrolein Formation on the Composition of Catalyst and Calcination Conditions.— "Bull. Chem. Soc. Japan", 1967, v. 40, N 9, p. 2172—2176.
50. Donaldson J. D., Moser W. Hydrous Tin (II) Oxide.— "J. Chem. Soc.", 1961, N 3, p. 835—838.
51. Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B. Basic Tin (II) Chloride.— "J. Chem. Soc.", 1963, N 3, p. 1727—1731.
52. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Бараковских Т. В. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. III. Гидроокись двухвалентного олова.— «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 5, с. 1323—1326.
53. Боресков Г. К., Веняминков С. А., Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Диндон В. М., Сазнова Н. Н., Оленькова И. П., Кефели Л. М. Исследование окисных железосурьмяных катализаторов парциального окисления. I. Влияние химического состава на активность и избирательность в реакции окислительного аммонолиза пропилена.— «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 6, с. 1350—1359.

54. Edstrand M. On the Structures of Antimony (III) Oxidechlorides. 2. The crystal Structure of SbOCl .— "Arkiv Kemi", 1953, v. 6, N 8, p. 89—112.
55. Edstrand M. On the Crystal Structure of the Antimony Oxychloride $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ and Isomorphous Oxybromide.— "Acta Chem. Scand.", 1947, v. 1, N 2, p. 178—203.
56. Полюнова Т. Н., Порай-Кошиц М. А. Стереохимия соединений трехвалентной сурьмы.— ЖСХ, 1966, т. 7, № 3, с. 146—168.
57. Тарасова Д. В., Оленькова И. П., Дзисько В. А., Тонстоног В. В., Караччиев Л. Г. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе оксидов сурьмы. I. Окислы сурьмы.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 6, с. 1546—1554.
58. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 539 с.
59. Юрьева Т. М. Конверсия окиси углерода водяным паром на окисных катализаторах, содержащих медь. Канд. дис. Новосибирск, 1969. 157 с.
60. Бегехтин А. Г. Курс минералогии. М., Гостеолтехиздат, 1961.
61. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Гай Н. В., Оленькова И. П. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. V. Гидроокиси магния и кадмия. Деп. ВИНТИИ, 1975, № 1250—75. 18 с.
62. Ульянов А. И. Изучение реакции образования гидроокиси магния.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1961, № 6, с. 951—957.
63. Справочник химика. Т. 2. Л., «Химия», 1971, с. 114.
64. Чалый В. П., Зоря В. Т. Влияние условий осаждения на дисперсность осадков гидроокисей металлов.— ЖНХ, 1964, т. 9, № 11.
65. Чалый В. П. Механизм старения индивидуальных гидроокисей и их систем.— ЖНХ, 1963, т. 8, № 2, с. 269—273.
66. Горин Ю. А. Парафазная гидратация ацетилен в уксусный альдегид на нертутных катализаторах.— «Хим. пром.», 1959, № 3.
67. Тананаев И. В., Мзареулишвили И. В. Изучение реакции образования гидроокиси кадмия.— ЖНХ, 1956, т. 1, № 10, с. 2225.
68. Strivastava O. K., Secco E. A. Studies on $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipitated from various cadmium Salt Solutions.— "Canad. J. Chem.", 1967, v. 45, N 24, p. 3203—3206.
69. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., «Наука», 1967.
70. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968, с. 54—122.
71. Abe M., Ito F. Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials. 9. The Mutual Separation of Alkali Metals with Antimonic Acid.— "Bull. Chem. Soc. Japan", 1967, v. 40, N 4, p. 1013.
72. Abe M., Ito F. Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials. 10. Preparation and Properties of so-called Antimonic (V) Acid.— "Bull. Soc. Chem. Japan", 1968, v. 41, N 2, p. 333—342.
73. Cahuzac S., Lefebvre J. Etude du vieillissement en milieu aqueux de l'acide antimonique.— "Bull. Soc. Chim. France", 1969, N 3.
74. Baetsle L. H., Huys D. Structure and Ion-exchange Characteristics of polyantimonic Acid.— "J. Inorg. Nucl. Chem.", 1968, v. 30, N 2, p. 639—649.
75. Donaldson J. D., Fuller M. J., Price W. Ion Exchange Properties of Tin (IV) Materials. 2. Cation Exchange Column Chromatog-

- raphy on Hydrous Tin (IV) Oxide.—“J. Inorg. Nucl. Chem.”, 1968, v. 30, N 10, p. 2841—2850.
76. **Kraus K. A., Philips H. O., Carlson T. A.** Ion Exchange Properties hydrous Oxides. Proc. of the second United Nations Intern. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energy United Nations, Geneva, 1958, p. 3—20.
 77. **Donaldson J. D., Fuller M. J.** Ion Exchange properties of Tin (IV) Materials. 3. Anion Exchange and further Cation Exchange Studies on hydrous Tin (IV) Oxide.—“J. Inorg. Nucl. Chem.”, 1970, v. 32, N 5, p. 1703—1710.
 78. **Дубинин В. Н., Кордюк С. Л., Лисиченко В. И., Половинина Н. Н., Смойловский Л. Н.** Исследование кинетики превращения оловянных кислот с помощью эффекта Мессбауэра.—ТЭХ, 1966, т. 2, № 1, с. 130—131.
 79. **Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Бараковских Т. В., Сушилова Н. Н., Говорухия О. А.** Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. VI. Двуокись олова.—Деп. ВИНТИ, 1975, № 1251—75. 14 с.
 80. **Толстомятова А. А., Баландин А. А., Коненко И. Р.** Каталитические превращения спиртов и циклических углеводов на двуокиси титана.—«Докл. АН СССР», 1960, т. 133, № 1, с. 130.
 81. **Хазии Л. Г.** Двуокись титана. Л., «Химия», 1970. 176 с.
 82. **Рябчиков Д. И., Цитович И. Н., Торпуджан М. К.** Минеральные иониты на титановой основе.—«Докл. АН СССР», т. 156, № 1, с. 110—113.
 83. **Далматов Ю. Д., Шейнкман А. И.** Исследование структуры гидроокиси титана (IV) в зависимости от условий ее получения.—ЖПХ, 1970, т. 43, № 2, с. 249—252.
 84. **Glasson D. R., Jonson J. S., Sherard M. A.** Formation and Reactivity of Oxides and Basic Salts. 3. Titanium dioxides and Basic Titania Salts.—“J. Appl. Chem.”, 1969, v. 19, N 2, p. 46—51.
 85. **Лимарь Т. Ф., Савоськина А. И., Андреева В. И.** О составе гидроокиси титана.—ЖНХ, 1969, т. 14, № 9, с. 2307—2312.
 86. **Тищенко А. Ф., Кокот И. Ф.** Получение и свойства гидроокиси титана (IV).—«Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1970, т. 13, № 4, с. 461—464.
 87. **Bonsak J. P.,** Ion-Exchange and Surface Properties of Titania Gels from Ti (IV) Sulfate Solutions.—“J. Colloid Interface Sci.”, v. 44, N 3, p. 430—442.
 88. **Тарасова Д. В.** Влияние условий получения на величину поверхности гидроокисей. Канд. дис. Новосибирск, 1973. 173 с.
 89. **Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А.** Электронно-микроскопическое исследование TiO_2 золей и механизм образования коллоидных частиц.—«Коллоидный журнал», 1950, т. 12, № 5, с. 338—341.
 90. **Берестнева З. Я., Константинопольская М. Б., Каргин В. А.** О механизме кристаллизации коллоидной двуокиси титана.—«Коллоидный журнал», 1960, т. 22, № 5, с. 557—559.
 91. **Harris M. R., Whitaker G.** Surface properties of Hydrous titania. 3. Titania prepared from titanium chloroalkoxides.—“J. Appl. Chem.”, 1963, v. 13, N 8, p. 348—356.
 92. **Harris M. R., Whitaker G.** Surface Properties of hydrolised Titania. 1. Titania prepared from Titanium Chloro-alkoxides.—“J. Appl. Chem.”, 1962, v. 12, N 11, p. 490—494.

93. Harris M. R., Whitaker G. Surface Properties of hydrolised Titania. 2. Dependence of Surface Structure of Titania Gels on pH.—"J. Appl. Chem.", 1963, v. 13, N 5, p. 198—203.
94. Чертов В. М., Окопная Н. Т., Неймарк И. Е. О закономерностях гидротермального модифицирования адсорбентов.—«Докл. АН СССР», 1973, т. 209, № 4, с. 876—878.
95. Криворучко О. П., Буянов Р. А. Влияние условий приготовления гидроокиси и окиси железа на свойства и каталитическую активность при низкотемпературном превращении орто-водорода в пара-водород.—«Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 2, с. 524—530.
96. Каталитические свойства веществ. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 745—753.
97. Spiro Th., Allerton S. E., Renner J., Tierzies A., Bils R., Saltman P. The Hydrolytic Polymerization of Iron (III).—"J. Amer. Chem. Soc.", 1966, v. 88, N 12, p. 2721—2726.
98. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 3. М., «Мир», 1969. 272 с.
99. Маковская Г. В., Спиваковский В. Б. Изучение условий осаждения основных хлоридов и гидроокиси железа (III) из хлоридных растворов.—ЖНХ, 1971, т. 14, № 1, с. 35—40.
100. Glemser O., Rieck G. Zur Bindung des Wassers in den System Al_2O_3/H_2O , SiO_2/H_2O und Fe_2O_3/H_2O .—"Z. anorg. allg. Chem.", 1958, Bd 297, N 3-4, S. 175—188.
101. Towe K. M., Bradley W. F. Mineralogical Constitution of Colloidal Hydrous Ferric Oxides.—"J. Colloid Interface Sci.", 1967, v. 24, N 3, p. 384—392.
102. Скуденко А. П., Кириллов И. П., Широков Ю. Г. О фазовых превращениях гидроокиси железа в зависимости от условий ее приготовления.—«Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1973, т. 16, № 2, с. 171—175.
103. Мелешко П. С. О составе свежесаженного геля гидроокиси железа.—«Труды Крымск. гос. мед. ин-та», 1959, т. 24, с. 9—16.
104. Schwertmann U. Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen.—"Z. anorg. allg. Chem.", 1959, Bd 298, N 5-6, S. 337—348.
105. Schwertmann U. Zur Bildung von α -FeOOH und α -Fe₂O₃ aus amorphen Eisen (III)-hydroxid.—"Z. anorg. allg. Chem.", 1966, Bd 346, N 3-4, S. 137—142.
106. Wefers K. Zum System $Fe_2O_3 - H_2O$. I Teil.—"Ber. Deut. Keram. Ges.", 1966, Bd 43, N 11, S. 677—684.
107. Рыжак И. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А., Кефели Л. М., Останькович А. А. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа.—«Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 2, с. 377—385.
108. Репина Н. С., Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д., Лемешонок Г. С. Влияние дисперсионной среды на формирование структуры гидроокиси железа в процессе старения.—«Коллоидный журнал», 1974, т. 34, № 3, с. 585—587.
109. Буянов Р. А., Криворучко О. П., Рыжак И. А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах.—«Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 2, с. 470—478.

110. Буянов Р. А., Криворученко Ю. П., Рыжак И. А. Изучение механизма зарождения первичных и роста вторичных кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах при приготовлении катализаторов.— «Изв. ОХН Болг. АН», 1973, т. 6, № 1, с. 65—70.
111. Рыжак И. А. Исследование генезиса морфологических структур гидроокисей и окисей алюминия и железа. Канд. дис. Новосибирск, 1971. 122 с.
112. Giessen A. A. The Structure of Iron (III) oxide hydrate Gels.— «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1966, v. 28, N 10, p. 2155—2160.
113. Gregg S. J., Hill K. J. Production of active Solids of Thermal Decomposition. 2. Ferric Oxide.— «J. Chem. Soc.», 1953, N 12, p. 3945—3951.
114. Бэрбулеску Э., Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. II. Гидроокись железа.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1392—1394.
115. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Тараненко В. К., Золотовский Б. П. Природа влияния анионов на величину удельной поверхности и характер термических превращений свежесозданной гидроокиси трехвалентного железа.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 6, с. 1591—1594.
116. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Абаулина Л. И., Останькович А. А., Дулепов Е. В., Коломийчук В. Н. Исследование реальной структуры игольчатого гетита, образующегося на стадии старения осадков при производстве катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 5, с. 1323—1327.
117. Бурбо П. З. Осушка воздуха неорганическими адсорбентами.— «Хим. пром.», 1945, № 11, с. 11—14.
118. Pinec H., Haag W. O. Alumina: Catalyst and Support. 9. The Alumina Catalysed Dehydration of Alcohols.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1961, v. 83, N 13, p. 2847—2852.
119. Каталитические свойства веществ. Киев. «Наукова думка» 1968, с. 156—221.
120. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Красиленко Н. П., Королева Н. Г., Вишнякова Г. П. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. 1. Зависимость дисперсности и активности платины, нанесенной на окись алюминия, от поверхностной концентрации и свойств носителя.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 4, с. 863—869.
121. Зайдман Н. М., Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Кефели Л. М., Красиленко Н. П., Королева Н. Г., Ратнер И. Д. Изучение закономерностей кристаллизации платины на носителях. 2. Влияние термической обработки на дисперсность и активность платины на окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 2, с. 386—391.
122. Torkar K., Krischner H. Untersuchungen über Aluminiumhydroxide and oxide. 5. Mitt.— «Monatshefte Chem.», 1960, Bd 91, N 4, S. 757—763.
123. Torkar K., Krischner H. Untersuchungen über Aluminiumhydroxide and oxide. 4. Das Zustandsdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$.— «Monatshefte Chem.», 1960, Bd 91, N 4, S. 764—773.
124. Ginsberg H., Hutting W., Stiel H. Ein Beitrag zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.— «Z. anorg. allg. Chem.», 1961, Bd 309, N 5-6, S. 233—244.

125. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия. — В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б. Г. Пер. с англ. М., «Мир», 1973, с. 190—232.
126. Calvet E., Boivihet P., Noel M., Thibon H., Maillard A., Tertian R. Contribution a l'etude des Gels d'Alumine.— "Bull. Soc. Chim. France", 1953, N 1, p. 99—108.
127. Souza-Santos P., Vallejo-Freire A., Souza-Santos H. L. Electron Microscope Studies on the aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide.— "Kolloid Z.", 1953, Bd 133, N 2-3, S. 101—107.
128. Берестнева З. Я., Каргин В. А. О механизме образования коллоидных частиц.— «Успехи химии», 1955, т. 24, № 3, с. 249—259.
129. Moscou L., Vlies G. S. Electron Investigation on the Morphology of Aluminium Hydroxides.— "Kolloid Z.", 1959, Bd 163, N 1, S. 35—41.
130. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
131. Дзисько В. А., Иванова А. С., Вишнякова Г. П. Формирование гидроокиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1976, т. 17, № 2, с. 483—490.
132. Вишнякова Г. П., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Локотко Л. Ф., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Тихова А. С. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. IV. Гидроокись алюминия.— «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 6, с. 1545—1551.
133. Bye G. C., Robinson J. G. Crystallization Processes in Aluminium Hydroxide Gels.— "Kolloid Z. und Z. Polym.", 1964, Bd 198, N 1-2, S. 53—60.
134. Imelik B., Mathieu M. V., Prettre M., Teichner S. Preparation et Propertes d'Alumines Amorphes.— "J. Chim. Phys.", 1954, N 11-12, p. 651—662.
135. Lucas J. W., Newton G. W., Sing K. S. W. Surface Properties of Precipitated Alumina. IV. Adsorbtion of Nitrogen on Samples containing Chloride Ions.— "J. Appl. Chem.", 1963, v. 13, N 6, p. 265—272.
136. Akitt J. W., Greenwood N. N., Krandelwall B. J., Lester G. D. Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polimerisation of the Hexa-Aluminium (III) Cation.— "J. Chem. Soc. Dalton Transactions", 1972, N 5, p. 604—610.
137. Alderhaft D., Bye G. C. Crystallization processes in Aluminium hydroxide gels. 3. A dilatometric Study of crystallization Rates.— "Proc. Brit. Ceram. Soc.", 1969, N 13, p. 125—141.
138. Боресков Г. К., Поповский В. В., Андрушкевич Т. В., Кимхай О. М., Лебедева Н. И., Пешков И. Б., Шварцбург Е. Я., Андреев В. Г., Писарев А. В., Малашенок Р. А. Способ очистки воздуха от вредных примесей. Авт. свид. СССР № 256736, 1967.— «Изобрет., пром. образцы, тов. знаки», 1969, № 35.
139. Feitknecht W., Studer H. Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Grösse und Form der Teilchen Kolloider Metalhydroxyde.— "Kolloid Z.", 1949, Bd 115, N 1, S. 13—24.
140. Köhlschütter V., Tüscher J. L. Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über Bildung und Verhalten von Kupferhydroxid.— "Z. anorg. allg. Chem.", 1920, Bd 111, N 3, S. 193—236.
141. Jaggi H., Oswald H. R. Die Kristallstruktur des Kupferhydroxids $\text{Cu}(\text{OH})_2$. "Acta Crystall.", 1961, v. 14, N 10, p. 1041—1045.

142. Oswald H. R., Jaggi H. Die Elementarzelle von Kupfer (II)-hydroxide.— "Chimia", 1960, v. 14, N 1, p. 22.
143. Воронова А. А., Вайнштейн Б. К. Электронографическое исследование $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.— «Кристаллография», 1958, т. 3, № 4, с. 444—451.
144. Цикоза Л. Т., Тарасова Д. В., Дулепов Е. В., Оленькова И. П. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. VII. Гидроокись меди. Деп. ВИНТИ, 1975, № 2650—75, 18 с.
145. Цикоза Л. Т., Тарасова Д. В., Абаулина Л. И., Оленькова И. П., Дулепов Е. В. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. VII. Старение гидроокиси меди. Деп. ВИНТИ, 1975, № 2651—75, 21 с.
146. Рейнтген Х. Т. Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б. Г. Пер. с англ. М., «Мир», 1973, с. 332—384.
147. Hietanen S., Sillen L. G. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. VIII. Methods for Deducing the Mechanism of Polynuclear Hydrolysis Reactions.— "Acta chem. Scand.", 1954, v. 8, N 9, p. 1607—1625.
148. O'Rurke J. D., Jonson R. A. Kinetics and Mechanism in Formation of Slightly Soluble Ionic Precipitates.— "Anal. Chem.", 1955, v. 27, N 11, p. 1699—1704.
149. Dollimore D., Singles T. Aging of microporous Silica.— "J. Appl. Chem.", 1969, v. 19, N 8, p. 218—221.
150. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971, с. 94—104.
151. Химическая энциклопедия. Т. 2. М., «Сов. энциклопедия», 1963, с. 820.
152. Химическая энциклопедия. Т. 2. М., «Сов. энциклопедия», 1963, с. 18.
153. Справочник по растворимости. Т. I. Кн. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 38.
154. Справочник по растворимости. Т. I. Кн. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 14.
155. Химическая энциклопедия. Т. 2. М., «Сов. энциклопедия», 1963, с. 1024.
156. Справочник по растворимости. Т. I. Кн. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 32.
157. Справочник по растворимости. Т. I. Кн. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961, с. 43.
158. Химическая энциклопедия. Т. 4. М., «Сов. энциклопедия», 1965, с. 1132.
159. Otsuuma H., Ukihashi H. A Study the Growth of Particles of Silica Sol and Hydrogel as a Factor Determining the final Structure of Silica Gel.— "Bull. Chem. Soc. Japan", 1965, v. 38, N 10, p. 1634—1637.
160. Чертов В. М. Гидротермальное модифицирование неорганических адсорбентов. Автореф. докт. дис. Киев, 1975, с. 10—25.
161. Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Неймарк И. Е., Пионтовская М. А. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами.— «Изв. АН СССР ОХН», 1958, № 9, с. 1037—1044.

162. Harris M. R., Sing K. S. W. The Surface Properties of Precipitated Alumina. 3. Samples prepared from aluminium Isopropoxide.— "J. Appl. Chem.", 1958, v. 8, N 9, p. 586—589.
163. Чертов В. М., Зеленцов В. И. Старение и стабилизация осадков гидроокиси алюминия.— «Укр. хим. журн.», 1973, т. 39, № 2, с. 172—175.
164. Imelik B., Mathien M. V., Prettre M. Etude d'un gel d'alumina a grande surface specifique.— "Compt. rend.", 1956, v. 242, N 15, p. 1885—1888.
165. Кандыкин Ю. М. О механизме образования и кристаллизации гидроокиси алюминия.— «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 3, с. 318—323.
166. Papee D., Tertian R., Biais R. Recherches sur la constitution des Gels et des Hydrates Cristallises d'alumine.— "Bull. Soc. Chim. France", 1958, N 11—12, p. 1301—1310.
167. Bale H. D., Schmidt P. W. Small Angle X-Ray Scattering from Aluminium Hydroxide Gels.— "J. Chem. Phys.", 1959, v. 31, N 6, p. 1612—1618.
168. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Гидротермальное активирование гидроокиси хрома.— «Укр. хим. журн.», 1973, т. 39, № 8, с. 842—844.
169. Криворучко О. П., Буянов Р. А., Абаулина Л. И., Золотовский Б. П., Кригер Т. А. Исследование механизма кристаллизации осадков гидрогелей Cr^{3+} и реальной структуры вторичных кристаллов $\alpha\text{-CrOOH}$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.— ЖНХ, 1976, т. 21, № 9, с. 2321—2325.
170. Борисова М. С., Дзисько В. А., Носкова С. П., Петрова Н. З., Плясова Л. М. Влияние химического состава и способа приготовления на свойства никелевых катализаторов. I. Влияние химической природы и дисперсности исходных веществ на величину поверхности закисы пикеля и никелевой черни.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 4, с. 1034—1041.
171. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1975. 512 с.
172. Канторович С. И., Лаврова К. А., Кононенко В. Г., Шукин Е. Д. Изучение методами светорассеяния закономерностей агрегации твердой фазы в золях кремневой и алюмокремневой кислот.— «Коллоидный журнал», 1973, т. 35, № 6, с. 1062—1066.
173. Ваганов В. П., Амелина Е. А., Юсупов Р. К., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Экспериментальное исследование образования кристаллизационных структур при срастании отдельных кристаллов.— «Коллоидный журнал», 1974, т. 36, № 3, с. 436—441.
174. Ребиндер П. А. Структурообразование и самопроизвольное диспергирование в суспензиях.— Труды III Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 7—18.
175. Карнаухов А. П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых структур. Докт. дис. Новосибирск, 1972. 323 с.
176. Толстой Н. А. О жестком дипольном моменте коллоидных частиц в воде.— «Докл. АН СССР», 1955, т. 100, № 5, с. 893—896.
177. Толстой Н. А., Спартаков А. А., Трусов А. А., Хилько Г. И. Электрооптические свойства лиофобных коллоидов. 4. Новое доказательство существования жесткого электрического дипольного момента коллоидных частиц. Оценка величины и направления диполя.— «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 6, с. 881—887.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛОВ

За немногими исключениями активными являются не гидроокиси, карбонаты, соли или другие соединения, а окиси металлов, которые получают термическим разложением гидроокисей, гидратированных окислов или солей летучих кислот, например карбонатов, нитратов и др. Величина поверхности окисла, образующегося при термическом разложении исходных веществ, зависит от многих причин: химической природы окислов и исходных веществ, пористой структуры окисла и степени его чистоты, а также условий прокаливания — состава газовой среды, продолжительности и температуры нагрева. В настоящей главе рассматривается влияние условий прокаливания и природы окисла на величину его поверхности.

Опыт показывает, что в зависимости от природы исходных и конечных веществ, фазовых превращений, совершающихся при разложении, величина поверхности может изменяться различным образом: либо непрерывно снижаться (рис. 2.1, кривая 1), либо оставаться постоянной в широком интервале температур (кривая 3), либо претерпевать более сложные изменения (кривая 2). В последнем случае на графике величина поверхности — температура можно выделить три области. В первой при температурах от T_0 до T_1 происходит раз-

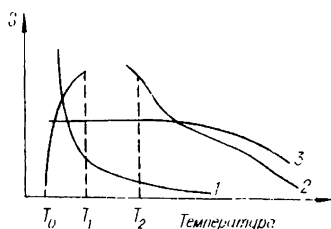


Рис. 2.1. Схематическое изображение зависимости величины поверхности от температуры прокаливания для различных веществ.

ложение исходного вещества с образованием окисла. Фазовый состав изменяется от чистого соединения до чистого окисла или смеси окиси с остатками неразложенного исходного вещества. Во второй области в интервале температур от T_1 до T_2 химический состав изменяется мало, здесь происходит доразложение исходного соединения и рекристаллизация образовавшегося окисла. Величина поверхности постоянна. И наконец, при температурах выше T_2 происходит поверхностное или объемное спекание окисла, вследствие чего величина поверхности более или менее быстро снижается¹.

Уменьшение величины поверхности и, следовательно, увеличение размеров частиц («элементов структуры»), образующих ее, могут быть обусловлены следующими процессами: парофазным переносом вещества, благодаря образованию летучих соединений при взаимодействии окисла с окружающей средой или продуктом разложения исходного вещества (примером является взаимодействие SiO_2 и водяного пара с образованием $\text{Si}(\text{OH})_4$); миграцией молекул по поверхности; объемной диффузией и вязким течением. Соотношение скоростей этих процессов зависит как от химической природы окислов, так и от условий термической обработки.

1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛОВ

При одном и том же химическом составе величина поверхности окисла может сильно зависеть от условий, в которых протекает термическая диссоциация исходного вещества. В частности, на формирование поверхности окиси влияют: продолжительность прокаливания, состав газовой среды, скорость отвода продуктов разложения, скорость нагрева и т. п. Кроме того, на величину поверхности оказывают влияние пористая структура исходного вещества и количество примесей посторонних веществ. К сожалению, влияние этих факторов обычно недостаточно учитывается, вследствие чего работы различных авторов зачастую противоречивы.

¹ Следует отметить, что эта схема идеализирована, в реальных случаях часто имеет место наложение отдельных стадий.

1.1. Влияние продолжительности прокаливания и степени разложения исходного соединения на величину поверхности продукта

Во многих случаях величина поверхности окисла зависит от продолжительности прокаливания и степени разложения исходного соединения. Так, при прокаливании шавелевокислого никеля вначале происходит довольно резкий подъем, а после достижения некоторого максимума величина поверхности более или менее быстро снижается (рис. 2.2) [1].

Исследование влияния глубины разложения на величину поверхности показало существование двух видов зависимости: для ряда веществ имеет место линейная зависимость между глубиной разложения и величиной поверхности (рис. 2.3; рис. 2.4, кривая 2), в других случаях наблюдается некоторый индукционный период (см. рис. 2.4, кривая 1). После достижения полноты разложения величина поверхности некоторое время остается постоянной. При достаточно высокой температуре величина поверхности более или менее быстро снижается вследствие спекания «активного окисла», образовавшегося на предыдущей стадии (см. рис. 2.2). Остановимся подробнее на рассмотрении процессов, происходящих при термическом разложении веществ.

На основании современных представлений процессы, происходящие при превращении исходного вещества в кристаллический окисел, можно выразить следующей схемой:



Согласно этой схеме, у окисла, возникающего непосредственно после разложения исходного вещества, ионы кислорода и металла занимают те же положения, что и в материнской решетке, образуя псевдоморфозу по ис-

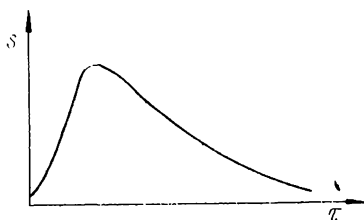


Рис. 2.2. Влияние продолжительности прокаливания на величину поверхности шавелевокислого никеля [1].

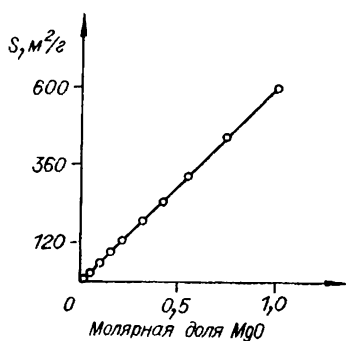


Рис. 2.3. Изменение удельной поверхности окиси магния в зависимости от степени разложения щавелевокислой соли [1].

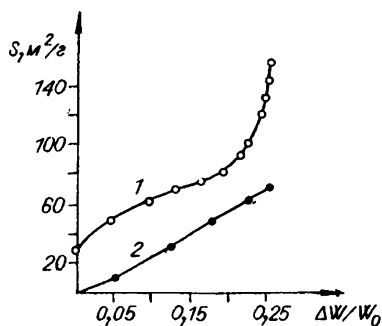


Рис. 2.4. Величина поверхности как функция степени обезвоживания гидроокиси магния ($\Delta W/W_0$) [2].
1 — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из метилата; 2 — брусит.

ходному веществу. Естественно, что при этом в решетке возникают большие или меньшие напряжения, в результате которых с течением времени псевдорешетка разрушается, образуя вначале аморфную фазу, которая затем рекристаллизуется в решетку «активного окисла». Формирование поверхности окисла в большинстве случаев определяется именно процессом его рекристаллизации. Образовавшаяся на первой стадии процесса разложения псевдоморфоза по исходному веществу во многих случаях обладает известной устойчивостью, благодаря чему имеет место запаздывание рекристаллизации по сравнению с термическим разложением. На кривых, выражающих зависимость величины поверхности от степени разложения исходного вещества, наблюдается «индукционный период», в течение которого прирост величины поверхности непропорционален степени разложения исходного вещества (см. рис. 2.4). Наличие и протяженность индукционного периода зависят от свойств исходного вещества, в частности, его дисперсности и условий прокаливании.

Можно думать, что наблюдаемые различия в поведении образцов обусловлены различным соотношением скоростей процессов разложения исходного вещества и кристаллизации окислов. Если скорость обезвоживания заметно больше скорости рекристаллизации, то скорость возрастания поверхности отстает от скорости потери воды и на кривой в координатах величина поверхности — потеря веса наблюдается индукционный период. В противоположном случае, когда между скоростями этих стадий нет существенного различия, имеет место пропорциональность. Одной из причин отсутствия индукционного периода может быть замедление первой стадии вследствие большого размера частиц гидроокиси, затрудняющего удаление воды из объема частицы, как это, вероятно, было в случае брусита, исследованного в работе [2] (см. рис. 2.4, кривая 2). Другой причиной может быть увеличение скорости рекристаллизации в присутствии паров воды, которые оказывают заметное влияние даже при давлении около 10^{-3} мм рт. ст.

В дальнейшем изложении будем рассматривать образование поверхности окисла в условиях, когда разложение исходного вещества зашло достаточно далеко, а спекание еще не началось.

1.2. Влияние состава газовой среды при прокаливании на величину поверхности окислов

Уже давно показано, что состав газовой среды как при образовании окисла, так и при его эксплуатации в качестве катализатора оказывает большое влияние на величину поверхности. В связи с практической важностью этого вопроса исследованию влияния условий прокаливания на величину поверхности катализатора посвящено много работ. Для иллюстрации существующих закономерностей рассмотрим несколько из них.

Исследование влияния температуры прокаливания в вакууме и воздухе на величину поверхности окиси алюминия показало, что в атмосфере воздуха величина поверхности даже столь термостойкого вещества, как Al_2O_3 , снижается значительно быстрее, чем в вакууме (рис. 2.5). А именно: если поверхность окиси алюминия при прокаливании в вакууме при температурах до 800° включительно практически не изменяется (кривая 1), то в атмосфере воздуха в этом же интервале температур образец теряет около 30% величины поверхности (кривая 2) [3, 4].

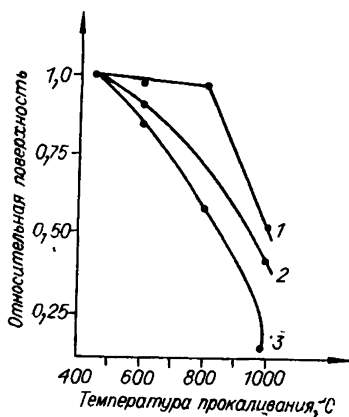


Рис. 2.5. Влияние условий прокаливания и пористой структуры на изменение величины поверхности окиси алюминия (по данным [3, 4]).

1 — однороднопористый образец радиусом пор 50 \AA в вакууме; 2 — то же, в токе воздуха; 3 — однороднопористый образец с радиусом пор 30 \AA в токе воздуха.

Существенные различия в величине поверхности и скорости снижения ее с повышением температуры наблюдали также Разук и Михаил с сотр. при прокаливании гидроокисей алюминия [5], магния и кальция [6] на воздухе и в вакууме. По данным этих авторов, во всех случаях в вакууме получают катализаторы с более развитой поверхностью. Например, у окиси алюминия, полученной разложением гиббсита в вакууме при 450° , величина поверхности больше $250 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 2.6, кривая 1), а у окиси алюминия, полученной в токе воздуха при той же

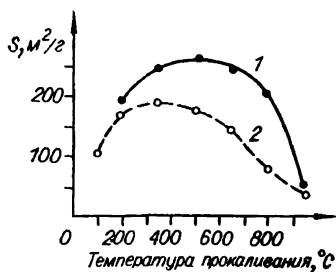


Рис. 2.6. Удельная поверхность продуктов разложения гидроокиси алюминия в вакууме (1) и в токе воздуха (2) [5].

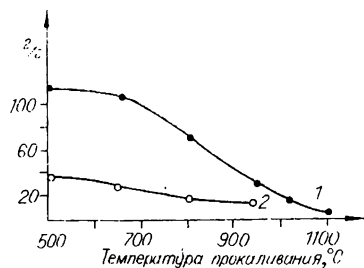


Рис. 2.7. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности продуктов разложения брусита в вакууме (1) и токе воздуха (2) (по данным [6]).

температуре, всего около 175 $\text{м}^2/\text{г}$ (кривая 2). Еще более резкие изменения претерпевает поверхность окиси магния: при разложении брусита на воздухе при 500 $^{\circ}$ поверхность MgO составляет всего 37 $\text{м}^2/\text{г}$, при повышении температуры до 950 $^{\circ}$ она почти линейно снижается до 12 $\text{м}^2/\text{г}$. Поверхность образца, полученного разложением в вакууме при 500 $^{\circ}$, составляет 108 $\text{м}^2/\text{г}$ и даже при 950 $^{\circ}$ все еще равна 31 $\text{м}^2/\text{г}$.

Влияние паров воды на формирование поверхности в процессе прокаливания было предметом изучения ряда исследователей. Киселев с сотр. [7] исследовали влияние температуры и давления пара при термической обработке промышленных силикагелей марки ШСК и МСК. Основные результаты, полученные этими авторами (табл. 2.1), показывают, что при обработке силикагеля МСК паром под давлением и при повышенных температурах происходит весьма интенсивное снижение поверхности.

Значительное влияние паров воды на величину поверхности окиси алюминия, образующейся при прокаливании промышленного образца гиббсита, показано также в работе Рассела и сотр. [8]. Максимальная величина поверхности образца, полученного разложением гиббсита в токе сухого воздуха, почти в 2 раза больше, чем у образца, полученного прокаливанием в атмосфере водяного пара (рис. 2.8).

Нами было показано [9], что образцы окисей магния и алюминия, полученные прокаливанием гидроокисей при 500 $^{\circ}$ в вакууме, при продувке воздухом и в атмос-

Влияние условий термической обработки паров на величину поверхности силикагеля МСК [7]

| Образец | Условия прокаливания | | Продолжительность прокаливания, ч | Величина поверхности, м ² /г |
|---------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|---|
| | давление, атм | температура, °С | | |
| МСК | — | — | — | 286 |
| МСК-2 | 5,6 | 150 | 4 | 118 |
| МСК-34 | 50 | 280 | 2 | 31 |
| МСК-38 | 80 | 300 | 2 | 20 |
| МСК-35 | 125 | 325 | 2 | 14 |
| МСК-24 | 220 | 345 | 2 | 9 |
| МСК-39 | 285 | 350 | 11 | 4,7 |

фере водяного пара, обладают различной поверхностью (м²/г):

| | Вакуум | Продувка воздухом | Водяной пар |
|--------------------------------|--------|-------------------|-------------|
| MgO | 140 | 86,5 | 27 |
| Al ₂ O ₃ | 240 | 215 | 125 |

Бликие результаты получены и в работе [10], в которой исследовано влияние водяного пара и объемной скорости воздуха при прокаливании псевдобемита на величину поверхности окиси алюминия. Установлено, что прокаливание гидроокиси во влажном воздухе обуславливает снижение величины

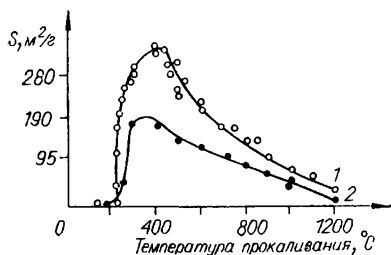


Рис. 2.8. Величина поверхности продуктов термической диссоциации гиббсита в вакууме (1) и токе воздуха (2) [8].

ны поверхности примерно в 2 раза по сравнению с образцами, прокаленными в сухом воздухе. На величину поверхности Al₂O₃ влияет также скорость отвода водяных паров в процессе прокаливания: при подаче воздуха со скоростью менее 1000 ч⁻¹ или прокаливании в муфельной печи поверхность существенно уменьшается.

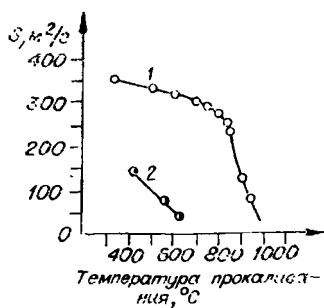


Рис. 2.9. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности алюмосиликатного катализатора «аэрокат MS-A» в вакууме (1) и под давлением водяного пара (2) [11].

В обзоре Риса [11] приводятся результаты исследования влияния водяного пара на величину поверхности различных алюмосиликатных катализаторов. В качестве примера на рис. 2.9 изображена графическая зависимость влияния температуры на величину поверхности микросферического алюмосиликатного катализатора «аэрокат MS-A» при прокаливании его в вакууме и водяном паре при давлении 5,3 атм. Как видно из графика, прокаливание в водяном паре обуславливает значительно более интенсивное снижение величины поверхности. Так, в интервале температур 400—600° образец, прокаленный в вакууме в течение 24 ч, снизил поверхность всего лишь на 30 м²/г, катализатор, обработанный водяным паром, потерял 100 м²/г.

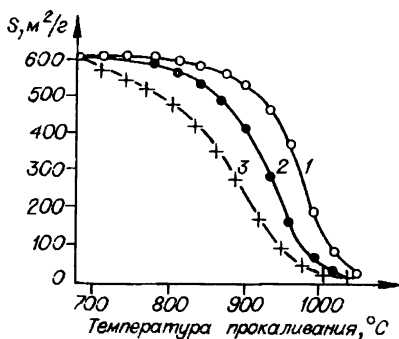


Рис. 2.10. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности алюмосиликата при парциальных давлениях паров воды 0 (1), 25 (2) и 155 мм (3) [12].

Т а б л и ц а 2.2

Величина поверхности образцов,
прокаленных в токе сухого воздуха,
м²/г [13]

| Темпе- ра- тура, °С | Быстрый на- грев (5 град/ мин) | Медленный нагрев (1 град/мин) |
|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 847 | 484 | 536 |
| 900 | 384 | 455 |
| 950 | 139 | 263 |

Присутствие водяных паров уменьшает не только исходную величину поверхности, но и ее термостойкость. Это было показано прямыми измерениями Адамса [12], который в качестве мерил спекаемости алюмосиликагеля принимал температуру, при которой величина его поверхности снижается в 2 раза. При увеличении парциального

давления водяного пара от 0 до 155 мм температура «полураспада» поверхности снижается на 100° (рис. 2.10).

В работе Шлафера и сотр. [13] была исследована кинетика изменения величины поверхности алюмосиликагеля от температуры прокаливания и парциального давления водяного пара. Авторы установили, что снижение величины поверхности при прокаливании в токе сухого воздуха вначале происходит очень быстро, а затем значительно медленнее. Большая часть поверхности теряется даже раньше, чем достигается желаемая температура прокаливания. Это обусловлено так называемым «эффектом самопропаривания», который состоит в том, что в процессе предварительного нагрева при недостаточно интенсивном потоке воздуха катализатор подвергается действию водяного пара за счет «воды», находящейся в катализаторе как в адсорбированном состоянии, так и в виде гидроксильных групп. Подтверждением влияния «самопропаривания» является зависимость величины поверхности от скорости нагрева образца.

В условиях медленного нагрева, когда скорость выделения и соответственно концентрация водяного пара меньше, величина поверхности при одинаковой температуре на 50—100 м²/г больше (табл. 2.2). Кроме того, авторы нашли, что при всех изученных условиях скорость снижения поверхности во времени может быть выражена эмпирическим уравнением

$$dS/dt = KS^n, \quad (2.1)$$

где S — удельная поверхность; t — время; K и n — пос-

тоянные. В интегральном виде уравнение (2.1) принимает вид

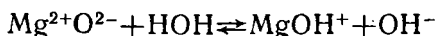
$$\lg S = [1/(n-1)][\lg K(n-1)] - [1/(n-1)][\lg(t+B)], \quad (2.2)$$

где B — постоянная, формально учитывающая снижение величины поверхности в результате «самопропаривания».

Все три постоянные зависят от температуры и парциального давления водяного пара. Например, при повышении температуры от 478 до 863°C «порядок реакции» снижается от 9,1 до 3,8, а «константа скорости» K возрастает от $1,5 \cdot 10^{-24}$ до $2 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^2/\text{г)}^{1-n} \cdot \text{ч}^{-1}$. Увеличение парциального давления пара от 0,3 до 7 абс. атм при 576°C обуславливает уменьшение величины n от 11,4 до 4,6 и увеличение K от $4,5 \cdot 10^{-31}$ до $7,6 \cdot 10^{-10}$. По мнению авторов, это указывает на изменение механизма переноса частиц материала при спекании.

Обсуждение экспериментальных данных и сопоставление их с литературными привело авторов [13] к выводу, что в атмосфере водяного пара при сравнительно невысоких температурах, когда значение n высоко, уменьшение величины поверхности алюмосиликатного катализатора происходит преимущественно в результате парофазного переноса частиц Si(OH)_4 . Последние заполняют кольцеобразные пространства в местах контактов между глобулами, обуславливая этим уменьшение размера поверхности. Другой возможный механизм уменьшения поверхности состоит в увеличении размера элементов структуры, которое может происходить либо за счет переконденсации вследствие испарения мельчайших частиц и осаждения вещества на более крупных, либо за счет коалесценции первичных частиц с образованием более крупных. Преобладание того или другого механизма определяется характером процессов переноса: поверхностной или объемной диффузией, парофазным переносом или вязким течением.

Согласно [15], при взаимодействии окисла с молекулами воды имеет место гидроксилирование поверхности. Образующиеся ОН-группы находятся в различных электростатических состояниях. Например:



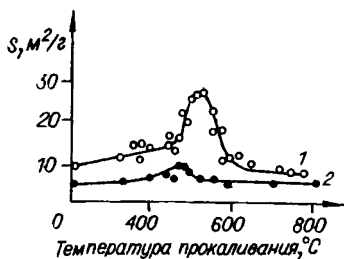


Рис. 2.11. Влияние состава газовой среды на величину поверхности продуктов термического разложения октагидрата карбоната лантана в вакууме (1) и атмосфере CO_2 (2) [16].

При миграции по поверхности возможно взаимодействие гидроксильных групп, находящихся на противоположных стенках пор, сопровождающееся образованием кислородных мостиков, закрытием тонких пор и соответственным уменьшением величины поверхности. Наблюдавшаяся многими авторами зависимость величины поверхности от скорости потока газов, толщины слоя катализатора при прокаливании и других факторов обусловлена недостаточным совершенным отводом водяных паров, образовавшихся в процессе термического разложения гидроокисей.

На величину поверхности оксида, образующегося при термическом разложении исходных веществ, оказывают влияние не только пары воды, но и другие продукты реакции. Так, в работе Продана и сотр. [16], исследовавших влияние газовой среды на формирование поверхности La_2O_3 при термическом разложении карбоната, показано, что в атмосфере углекислого газа скорость кристаллизации оксида возрастает, а величина поверхности по сравнению с прокаливанием в вакууме снижается (рис. 2.11).

Аналогичным образом в работе [14] наблюдалось значительное отклонение величины поверхности окиси магния при прокаливании несквогонита в токе CO_2 .

1.3. Влияние пористой структуры

Многочисленные исследования различных авторов показали, что пористая структура исходного материала оказывает существенное влияние на изменение величины поверхности продуктов прокаливания. А именно: при увеличении преобладающего радиуса пор термостойкость образцов возрастает. Так, в работе [4] было показано,

что после прокаливания при 1000° величина поверхности тонкопористой окиси алюминия с преобладающим радиусом пор 30 \AA уменьшается в 7 раз (см. рис. 2.5, кривая 3), а у более крупнопористого образца с преобладающим радиусом пор 50 \AA — только в 2,5 раза (кривая 2).

Аналогичные результаты дало изучение влияния термической обработки на величину поверхности силикагеля. В работе [17] было исследовано 3 образца, различающихся структурой пор. Стекловидные образцы А и Б обладали одно-

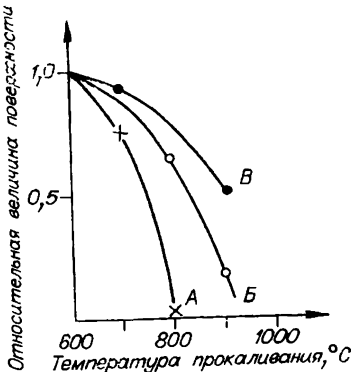


Рис. 2.12. Относительная величина поверхности силикагелей различной пористой структуры, прокаленных при различных температурах [17].

и Б обладали одно- с преобладающим радиусом пор 10 и 27 А соответственно. Меловидный образец В обладал разнороднопористой структурой. Относительные изменения величины поверхности этих образцов после прокаливании в токе сухого воздуха в течение 12 ч представлены на рис. 2.12. Как видно, результаты измерений показали, что с увеличением размера пор силикагеля термостойкость его возрастает. Образец А спекается при температуре 800° , образуя непористое стекловидное тело; образец Б обладает значительно большей устойчивостью: после прокаливании при 900° поверхность его равна $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Самым термостойким оказался разнороднопористый силикагель В, который после прокаливании даже при 1000° сохранил поверхность, равную $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Аналогичное влияние пористой структуры на термическую устойчивость величины поверхности синтетических алюмосиликатных катализаторов установлено также Добычиным и Целлинской [18].

Совместное влияние пористой структуры и состава газовой среды на изменение величины поверхности при прокаливании исследовано Киселевым с сотр. [19] на примере алюмосиликатных катализаторов, различающихся размерами пор. Результаты (табл. 2.3) показывают,

Влияние газовой среды и пористой структуры на величину поверхности алюмокремневых катализаторов (по данным [19])

| Образец | Величина поверхности, м ² /г | | Относительная величина поверхности | |
|---------------------------------------|---|-----|------------------------------------|-------|
| | А | Б | А | Б |
| Исходный | 370 | 280 | 1 | 1 |
| Прокаленный в атмосфере пара при 750° | 80 | 125 | 0,216 | 0,446 |
| Прокаленный на воздухе при 900° | 210 | 220 | 0,565 | 0,785 |

Примечание. Диаметр пор у образцов А и Б равен 50 и 90 Å соответственно.

что увеличение диаметра пор от 50 до 90 Å обуславливает уменьшение деструкции поверхности при прокаливании на воздухе в 1,4 раза, а при прокаливании в атмосфере водяного пара более чем в 2 раза.

Эти результаты согласуются с изложенными выше представлениями об адсорбционно-десорбционном механизме деградации поверхности, согласно которым уменьшение поверхности обусловлено замыканием тонких пор вследствие взаимодействия гидроксильных групп, находящихся на противоположных стенках микропор. Естественно, что чем меньше начальный диаметр пор, тем легче протекает процесс их замыкания.

1.4. Влияние примесей в окислах

Кроме пористой структуры и условий прокаливания на термостойкость пористых тел оказывает влияние содержание примесей. Например, в случае силикагелей, полученных через коагель [20] и прокаленных при 900°, образцы с содержанием Na менее 0,04% не изменяют величины поверхности; при увеличении содержания натрия размер поверхности довольно быстро снижается (рис. 2.13).

Аналогичная зависимость величины поверхности силикагеля от содержания натрия в геле установлена также в работе [21], в которой показано, что при прокаливании при 800° силикагели, содержащие не более 10^{-5}

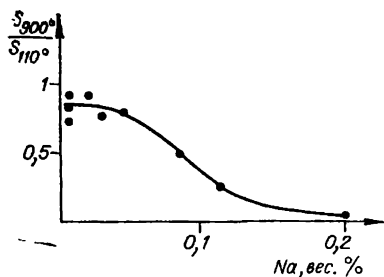


Рис. 2.13. Влияние содержания примеси натрия на величину поверхности силикагеля, прокаленного при 900°C [20].

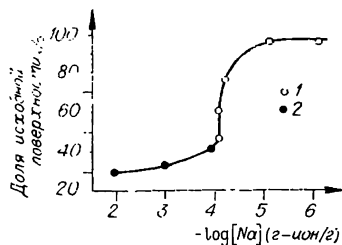


Рис. 2.14. Зависимость относительной величины поверхности силикагеля от содержания натрия [21].

1 — аморфный кремнезем; 2 — кварц.

г-ионов $Na/gSiO_2$, вполне стабильны. В интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-4} г-ионов $Na/gSiO_2$ величина поверхности силикагеля снижается в 3 раза. При более высоких содержаниях натрия изменение поверхности сравнительно невелико. Одновременно со снижением величины поверхности наблюдается появление кристалликов кварца (рис. 2.14).

Т а б л и ц а 2.4

Влияние газовой среды и содержания примесей на величину поверхности силикагеля [7, 22]

| Образец | Условия прокаливания | | Величина поверхности, м²/г |
|-------------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| | среда | температура, °C | |
| Отмытый | Воздух | — | 280 |
| » | » | 900 | 275 |
| Неотмытый | » | 900 | 145 |
| » | » | 950 | 2,5 |
| » | Пар | 900 | 135 |
| » | » | 850 | 160 |
| » | » | 900 | 9 |
| » | » | 850 | 47 |
| Отмытый, введено 3,6% Na_2O | » | 850 | 0,3 |

П р и м е ч а н и е. Продолжительность прокаливания 24 ч.

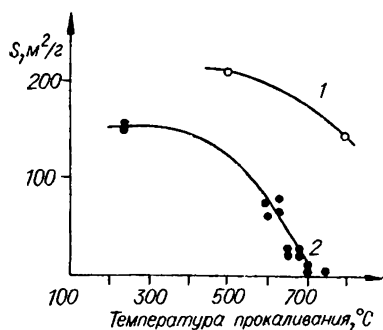


Рис. 2.15. Влияние температуры прокаливании на величину поверхности промышленного силикагеля (по данным [22, 23]).

1 — исходный; 2 — модифицированный раствором соды.

Значительное снижение термостойкости силикагелей, содержащих примеси щелочных и полуторных металлов, установлено также Киселевым с сотр. [22, 23], которые исследовали промышленный образец силикагеля марки ШСК. Некоторые результаты их исследований представлены в табл. 2.4. Видно, что образец промышленного силикагеля ШСК, отмытый от примесей кипячением с соляной кислотой и многократной промывкой дистиллированной

водой, весьма термостоек: после прокаливании при 900° поверхность его практически не изменяется; тот же образец, не подвергшийся кислотной обработке, в этих условиях теряет 50% поверхности, а при 950° — почти всю. Введение 3,6% Na_2O обуславливает почти полную потерю поверхности после прокаливании в атмосфере пара уже при 850° [22].

Более полное исследование влияния примеси Na_2O на термостойкость силикагеля МСК было проведено в работе [23]. Полученные авторами результаты представлены на рис. 2.15, из которого видно, что введение соды резко снижает термостойкость силикагеля даже по сравнению с промышленным силикагелем МСК.

Снижение термостабильности силикагеля обуславливается не только наличием примесей щелочных металлов, но и введением окиси алюминия. При увеличении содержания Al_2O_3 в алюмосиликате от 13 до 22% температура, при которой величина поверхности уменьшается в 2 раза при прокаливании в вакууме, снижается от 965 до 948°C [12].

| Al_2O_3 | $T_{\text{вак}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{вак}} - T_{\text{H}_2\text{O}}$ |
|-------------------------|----------------------------------|--|---|
| 13 | 965 ± 10 | 878 ± 9 | 87 ± 13 |
| 22 | 948 ± 8 | 881 ± 11 | 66 ± 8 |

Исследование, проведенное Рубаником с сотр. [24], показало, что при введении в силикагель ионов натрия и других металлов наблюдается изменение характера ИК-спектров, а именно смещение полосы 950 см^{-1} в направлении больших частот. По мнению авторов, это объясняется увеличением прочности связи $\text{Si}-\text{O}$, что, в свою очередь, обуславливает ослабление связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в кремнекислородном каркасе. Из этого можно сделать вывод, что спекание и кристаллизация силикагеля в присутствии катионов обусловлены увеличением подвижности частиц SiO_2 вследствие уменьшения степени ковалентности связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в каркасе силикагеля [25].

Существенное влияние на формирование поверхности Al_2O_3 при термическом разложении гидроокиси оказывает также примесь фтора. Например, при исследовании влияния примеси фтора на величину поверхности и фазовый состав продуктов разложения гидроокиси алюминия псевдобемитной структуры Левицкий с сотр. [26] показали, что введение HF обуславливает значительно более интенсивное снижение величины поверхности, нежели в случае чистой гидроокиси. Более того, введение фтористого водорода изменяет характер фазовых превращений Al_2O_3 : не наблюдается образования фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ появляется уже при 800°C , в то время как в отсутствие HF появление фазы корунда наблюдается только при температурах выше 1050°C (рис. 2.16).

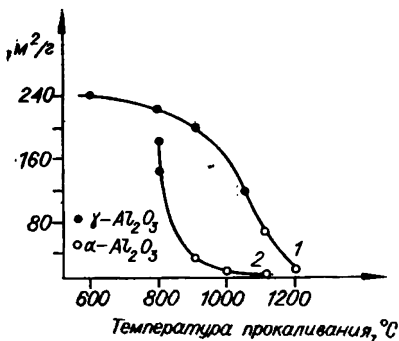


Рис. 2.16. Зависимость величины поверхности образцов от температуры прокаливания в отсутствие HF (1) и в присутствии 1% HF (2) [26].

1.5. Выводы

Из изложенного следует, что глубина разложения, состав газовой среды, пористая структура исходных веществ и содержание примесей оказывают существенное

влияние на формирование поверхности окислов при прокаливании. А именно:

1. Наиболее дисперсные окислы образуются при разложении исходных веществ в вакууме. В присутствии продуктов термического разложения исходных веществ (водяного пара или CO_2) скорость роста частиц окисла увеличивается, вследствие чего величина поверхности снижается. Увеличение скорости спекания может быть обусловлено как парофазным переносом гидроокиси, так и процессом гидроксилирования — дегидроксилирования поверхности, в результате которого происходит закрытие тонких пор.

Как правило, пары воды и других продуктов реакции благоприятствуют уменьшению поверхности окислов, и для получения катализаторов и адсорбентов с высоко-развитой поверхностью необходимо обеспечить достаточно низкую концентрацию их в окружающей газовой среде. Этого можно достигнуть достаточно высокой скоростью газов, подаваемых для удаления продуктов разложения, тщательной очисткой этих газов от примесей продуктов разложения и регулированием скорости подъема температуры таким образом, чтобы избежать слишком интенсивного выделения продуктов разложения. Наблюдавшаяся многими авторами невоспроизводимость величины поверхностей окисей, получаемых прокаливанием гидроокиси, возможно, обуславливается недостаточно совершенным удалением паров воды, вследствие чего происходит «самопропаривание» и скорость снижения поверхности возрастает.

2. Тонкопористая структура является менее термостойкой, нежели крупнопористая.

3. Высокочистые окислы обладают стабильной поверхностью. Введение примесей в большей или меньшей степени изменяет устойчивость поверхности при термической обработке.

2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ДИСПЕРСНОСТИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛОВ

Рассмотрим влияние химического и фазового состава исходных соединений на формирование поверхности не-

которых однокомпонентных окислов, используемых в качестве катализаторов и носителей².

2.1. Силикагель

Высокоочищенный силикагель, который при температурах ниже 1000° фазовых превращений не претерпевает, термостабилен, сохраняет неизменную поверхность до

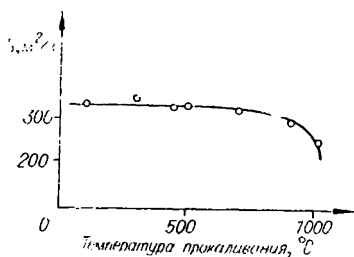


Рис. 2.17. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности чистого силикагеля [20].

950° включительно [20] (рис. 2.17). Присутствие примесей, как было показано, сильно снижает его термостойкость [22, 23].

2.2. Окись алюминия

В связи с большим практическим значением окиси алюминия как катализатора и носителя важных катализаторов формирование ее поверхности при прокаливании гидроокисей тщательно изучалось [27—30]. Как будет видно из дальнейшего изложения, величина поверхности продукта изменяется довольно сложным образом. Поэтому рассмотрим более подробно явления, наблюдаемые при разложении гидроокисей, используемых для приготовления катализаторов.

Эльтеков с сотр. [27] исследовали влияние условий гермической диссоциации бемита в вакууме на фазовый состав и величину поверхности продуктов разложения. Результаты показали, что в вакууме превращение бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается незначительным увеличением поверхности.

² Следует иметь в виду, что вследствие неучета влияния условий прокаливания точность результатов различных авторов в некоторых случаях сомнительна.

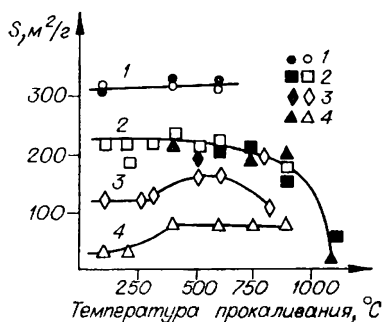


Рис. 2.18. Влияние температуры прокаливания на величину удельной поверхности продуктов разложения псевдобемита различной дисперсности [28].

Светлые точки — адсорбционные измерения, темные — рентгенографические. Номера образцов соответствуют табл. 2.5: 1 — 5; 2 — 142 и 130; 3 — 26-0; 4 — 131.

Более подробное исследование изменения фазового состава, величины поверхности и степени дисперсности продуктов термического разложения бемита и псевдобемита проведено в работе [28]. Образцы прокаливали в токе сухого воздуха в течение 10 ч, поверхность исходных гидроокисей, измеренная по адсорбции аргона, изменялась от 30 до 310 м²/г. Размер частиц гидроокиси и окиси алюминия определяли как по адсорбционным, так и рентгеновским измерениям. Результаты (табл. 2.5) показывают, что в таких условиях превращение бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в интервале температур 300—400°C. Образцы, прокаленные при температуре 400—900°, состоят из γ -окиси алюминия. Превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в θ -форму происходит при температуре выше 900°C, а в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — при температуре выше 1000°. Превращение бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не сопровождается значительным изменением размера поверхности, сохраняющего постоянство до температуры прокаливания 750°. Только при более высоких температурах имеет место постепенное, довольно медленное уменьшение величины поверх-

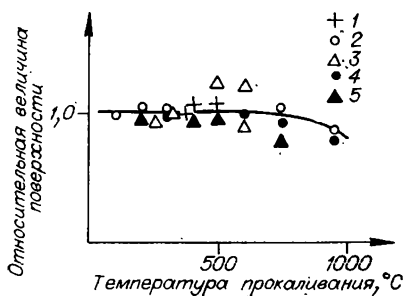


Рис. 2.19. Влияние температуры прокаливания на относительное изменение величины поверхности продуктов разложения псевдобемита различной дисперсности [28].

Номера образцов соответствуют табл. 2.5: 1 — 5; 2 — 142-0; 3 — 26-0; 4 — 130; 5 — 131.

ности окиси алюминия. Даже после прокаливания при 1100° поверхность образцов еще довольно велика и составляет $40\text{--}50\text{ м}^2/\text{г}$. Размер областей когерентного рассеяния при изменении температуры прокаливания изменяется мало: кристаллики бемита при превращении в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ немного измельчаются; размер кристалликов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур $400\text{--}750^{\circ}$ постоянен; при повышении температуры до 900° наблюдается небольшое уменьшение степени дисперсности.

На рис. 2.18 сопоставлены величины поверхности, определенные по адсорбции аргона и вычисленные из рентгенографических измерений. Для высокодисперсных образцов значения, полученные обоими методами, очень близки. В случае образцов, обладающих сравнительно малоразвитой поверхностью, между этими значениями наблюдаются различия. Наиболее резко они выражены для образца 4, полученного гидротермальной обработкой байерита, для которого уже после нагревания гидроокиси при 200° вычисленная величина поверхности в 3 раза больше измеренной. При дальнейшем повышении температуры прокаливания дисперсность частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ становится равной дисперсности образцов, обладающих развитой поверхностью. Эти результаты говорят о том, что сравнительно низкие значения величины поверхности образцов 3 и 4 обусловлены не низкой дисперсностью первичных частиц, а большей плотностью их упаковки.

На рис. 2.19 представлено относительное изменение величины поверхности образцов, прокаленных при различных температурах. Как видно, при прокаливании гидроокиси при температурах ниже 750° величина поверхности практически не изменяется. При более высоких температурах относительное изменение величины поверхности для различных образцов одинаково. Следовательно, величина поверхности окиси алюминия, получаемой термическим разложением гидроокиси псевдобемитной структуры, определяется величиной поверхности исходной гидроокиси, и регулирование дисперсности следует производить на стадии получения гидроокиси [28].

Высокая термостойкость окиси алюминия, получаемой разложением бемита, делает ее весьма ценным компонентом катализаторов, эксплуатируемых при температурах выше 400° .

Влияние температуры прокаливания гидроокиси бемитной структуры

| Номер образца | Характеристика | Температура | | | |
|---------------|-------------------------|-------------|-------|-----|--|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 |
| 5 | Фазовый состав | Бе | — | — | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | D рентг., Å | 62 | — | — | 55 |
| | S , м ² /г | 313 | — | — | 320 |
| 52 | Фазовый состав | Бе | Бе | Бе | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | S , м ² /г | 260 | 250 | 253 | 255 |
| 130 | Фазовый состав | Бе | Бе | Бе | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | D рентг., Å | — | 104 | — | — |
| | S , м ² /г | 220 | 220 | 220 | 235 |
| 142-0 | Фазовый состав | Бе | Бе | Бе | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | D рентг., Å | — | 104 | — | 74 |
| | S , м ² /г | 225 | 242 | 237 | 246 |
| 26-0 | Фазовый состав | Бе | — | Бе | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | D рентг., Å | — | — | — | — |
| | S , м ² /г | 125 | — | 125 | — |
| 131 | Фазовый состав | Бемит | Бемит | — | Бемит + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| | D рентг., Å | — | 223 | — | 85 |
| | S , м ² /г | 30 | 30 | — | 75 |

Примечание. Бе — псевдобемит. Образцы 5, 52 и 130 получены из 26-0 — из алюмината натрия и содержат 0,01 и 0,16% Na соответственно; об ков (D рентг.) рассчитывали из рентгеновских измерений, величину поверх

Данные, характеризующие изменение фазового состава продуктов разложения гидроокиси алюминия байеритной структуры, представлены в табл. 2.6. Как видно, разложение байерита начинается при 200°C. При этой температуре на рентгенограммах появляются слабые линии бемита, исчезающие только после прокаливании при температурах выше 300°C. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что содержание бемита в продуктах разложения зависит от дисперсности исходного материала: по мере увеличения степени дисперсности гидроокиси содержание бемита в продуктах разложения уменьшается [28, 31]. Образцы, прокаленные при температурах 400—600°C, состоят из $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температурах 750—900°C $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в θ -форму, причем и в этой области грубодисперсный образец испытывает фазовое превращение при более низкой тем-

на фазовый состав, размер частиц и величину удельной поверхности [28]

прокаливания, °C

| 500 | 600 | 750 | 900 | 1100 |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| — | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — | — | — |
| — | 55 | — | — | — |
| — | 305 | — | — | — |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — | — |
| 255 | 243 | 210 | — | — |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 85 | 87 | — | 115 | — |
| 235 | 215 | 204 | 175 | 50 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| — | — | 88 | 91 | — |
| 245 | — | 240 | 195 | 40 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — | — | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 85 | — | — | — | — |
| 160 | 155 | — | — | — |
| — | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| — | — | 93 | 103 | > 1000 |
| — | 70 | 75 | 74 | — |

раствора азотнокислого алюминия осаждением аммаком; образцы 142-9 и разец 131 получен гидротермальной обработкой байерита. Размер кристалличности (S) определяли по адсорбции аргона.

температуре, чем высокодисперсный. При 1100°C все образцы превращаются в корунд.

Изменения величины поверхности и дисперсности кристалликов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящие при прокаливании байерита, имеют более сложный характер, чем в случае бемита. При повышении температуры до 200° имеет место резкое увеличение поверхности до 400—430 м²/г. В интервале температур 200—400° величина поверхности практически постоянна, при более высоких температурах она постепенно уменьшается. В отличие от бемита в данном случае величина поверхности продуктов разложения не зависит от размера поверхности исходной гидроокиси (рис. 2.20).

При превращении байерита в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ величина областей когерентного рассеяния уменьшается от 130—140 до 90—95 Å. В интервале температур 200—750° степень

Влияние температуры прокаливания на фазовый состав, размер частиц алюминия байерит

| Номер образца | Характеристика | Температура | | | |
|---------------|-------------------------|-------------|-----------|--|---|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 |
| 132 | Фазовый состав | Ба | Ба+Бе | Be+сл. Ба | η -Al ₂ O ₃ |
| | D рентг., Å | — | 132 | — | 92 |
| | S , м ² /г | 5 | 395 | 402 | 390 |
| 137 | Фазовый состав | Ба | Ба+сл. Бе | η -Al ₂ O ₃ +сл. Бе | η -Al ₂ O ₃ |
| | D рентг., Å | — | 142 | — | 91 |
| | S , м ² /г | 30 | 100 | 425 | 450 |
| 141 | Фазовый состав | Ба | Ба | η -Al ₂ O ₃ +сл. Бе | η -Al ₂ O ₃ + сл. Бе |
| | D рентг., Å | — | 142 | — | — |
| | S , м ² /г | 90 | 405 | 430 | 410 |

Примечание. Ба — байерит; Бе — псевдобемит; η , θ и α — соот

Влияние температуры прокаливания на фазовый состав, размер частиц гидроокиси алюминия

| Номер образца | Характеристика | Температура | | | |
|---------------|-------------------------|-------------|-----------|--|--|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 |
| 134a | Фазовый состав | Ам+сл. Бе | — | Ам+ γ -Al ₂ O ₃ | Ам+ γ -Al ₂ O ₃ |
| | D рентг., Å | — | — | 57 | 60 |
| | S , м ² /г | 0,95 | — | 130 | 135 |
| 134б | Фазовый состав | Ам+сл. Ба | Ам+сл. Ба | Ам+ γ -Al ₂ O ₃ | Ам+ γ -Al ₂ O ₃ |
| | D рентг., Å | — | — | 62 | — |
| | S , м ² /г | 0,1 | 3,6 | 34,5 | 215 |
| 110 | Фазовый состав | Ам | Ам+сл. Бе | Ам+ γ -Al ₂ O ₃ | — |
| | S , м ² /г | 1,0 | 4,5 | 113 | 153 |

Примечание. Образец 134a не подвергался старению, образец 134б

Таблица 2.6

и величину удельной поверхности продуктов разложения гидроокисной структуры [28]

прокаливания, °С

| 500 | 600 | 750 | 900 | 1100 |
|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| — | 105 | 110 | 115 | — |
| 330 | 240 | 150 | 120 | 10 |
| $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 95 | — | 100 | 115 | — |
| 335 | 240 | 166 | 106 | 9,7 |
| $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| — | 112 | 115 | — | — |
| 310 | 210 | 200 | 120 | 11,5 |

соответствующие формы Al_2O_3 .

Таблица 2.7

и величину удельной поверхности продуктов разложения аморфной (Ам) [28]

прокаливания, °С

| 500 | 600 | 750 | 900 | 1100 |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 62 | 70 | — | 87 | — |
| 210 | 210 | 130 | 100 | 7 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 70 | 70 | 70 | 90—95 | — |
| 200 | 180 | 160 | 110 | — |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | — |
| 230 | 170 | 155 | — | — |

старел при комнатной температуре в течение 24 ч.

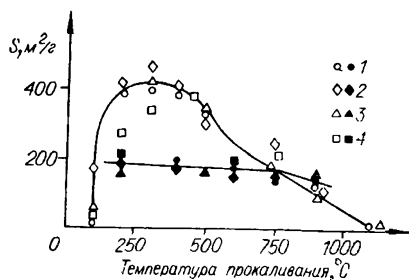


Рис. 2.20. Влияние температуры прокаливания на величину удельной поверхности продуктов разложения байерита различной дисперсности [28].

Величина поверхности исходных гидроокисей, м²/г: 1 — 5; 2 — 90; 3 — 30; 4 — 12. Светлые точки — адсорбционные измерения, темные — рентгенографические.

дисперсности $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически постоянна и только после прокаливания при 750° размер кристалликов немного (примерно на 15%) возрастает. Соответственно величина поверхности $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, вычисленная из рентгеновских данных, в широком интервале температур постоянна. В точке максимума она примерно в 2 раза меньше величины определенной адсорбционным методом. При повышении температуры прокаливания разрыв уменьшается и при 750° размер поверхности, вычисленный из размера кристаллитов и измеренный по адсорбции, совпадает. При 900° вычисленная величина даже немного больше экспериментальной. Это, по-видимому, следует объяснить полидисперсностью кристаллитов образовавшейся окиси алюминия, в результате чего средний размер областей когерентного рассеяния, определяемый рентгенографически, больше истинного.

Использование гидроокиси байеритной структуры в качестве исходного материала для получения окиси алюминия позволяет получать катализаторы с высокоразвитой, сравнительно доступной поверхностью, в которой благодаря большому объему крупных пор перенос реагирующих веществ и продуктов реакции совершается с достаточной скоростью. Однако следует иметь в виду, что фазовые превращения $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в θ -форму и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталитически неактивную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при прокаливании байерита происходят при температурах на $100\text{--}150^\circ$ ниже, чем при прокаливании псевдобемита. Следовательно, «температурный потолок» $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ниже, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной прокаливанием псевдобемита. Поэтому использовать гидроокись алюминия байеритной структуры в качестве исходного материала для приготовления катализаторов, которые будут работать при высоких

температурах, следует с осторожностью. Кроме того, высокоразвитая поверхность $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее термостойка, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной из псевдобемита, поэтому в качестве катализатора или носителя катализаторов для высокотемпературных реакций ей не следует отдавать предпочтения. Однако в условиях эксплуатации при температурах порядка 500° и ниже окись алюминия, полученная разложением байерита, обладает несомненными преимуществами.

Значительное изменение величины поверхности в процессе прокаливании гидроокиси алюминия наблюдали также Рассел и Кохран [8], которые исследовали влияние температуры прокаливании в токе воздуха на величину поверхности продуктов разложения образца промышленного гидраргиллита. Как видно из рис. 2.8, кривая 1, поверхность исходного материала очень мала. При увеличении температуры до 250° величина поверхности очень быстро возрастает до $210 \text{ м}^2/\text{г}$. При дальнейшем повышении температуры до 400° величина поверхности проходит через максимум, равный $315 \text{ м}^2/\text{г}$, а при 550° снова уменьшается до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, после чего постепенно снижается до $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Разложение аморфной гидроокиси начинается при температуре выше 200° (табл. 2.7). После прокаливании при $300\text{--}400^\circ$ на рентгенограммах всех образцов наряду с аморфной фазой появляются линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В интервале температур $500\text{--}900^\circ\text{C}$ образцы состоят из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при 1100° — из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или смеси $\theta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Аморфная гидроокись характеризуется малоразвитой поверхностью. Повышение температуры прокаливании до 200° почти не изменяет ее. При более высоких температурах поверхность интенсивно увеличивается и достигает максимума около $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

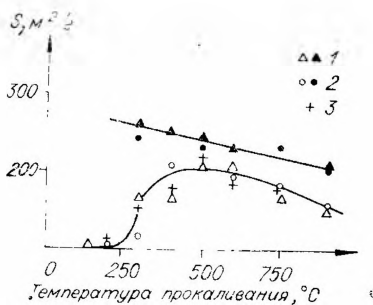


Рис. 2.21. Влияние температуры прокаливании на величину удельной поверхности продуктов разложения аморфной гидроокиси алюминия [28].

Светлые точки — адсорбционные измерения, темные — рентгенографические. Номера образцов: 1 — 134а; 2 — 134б; 3 — 110.

при 400—500°. С дальнейшим повышением температуры поверхность довольно быстро уменьшается. Для всех образцов величина поверхности, рассчитанная из размера кристаллитов, выше, чем измеренная по адсорбции. С повышением температуры прокаливания различие несколько уменьшается, но во всех случаях остается существенным (рис. 2.21). Хотя при прокаливании аморфной гидроокиси поверхность тоже значительно увеличивается, однако абсолютная величина ее сравнительно невелика, а термическая устойчивость недостаточна.

Существенные различия в величинах поверхности Al_2O_3 , полученной разложением различных гидроокисей, наблюдались также в работах Синга и сотр. [29]. Эти авторы нашли, что максимальные значения размеров поверхности продуктов разложения байерита и нордстрандита больше 400 м²/г, а гидраргиллита — только около 300 м²/г.

Левицкий и сотр. [30] исследовали влияние температуры на фазовый состав и дисперсность продуктов разложения девятиводного нитрата алюминия. Некоторые результаты представлены в табл. 2.8. Сравнение результатов работ [30] и [28] показывает, что температурные интервалы фазовых превращений кристаллических и

Т а б л и ц а 2.8

Влияние температуры прокаливания на величину поверхности дисперсность и фазовый состав продуктов разложения $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (по данным [30])

| Температура прокаливания, °С | S, м ² /г | | D рентг., Å | Фазовый состав |
|------------------------------|----------------------|----------------------------|-------------|--|
| | Тепловая десорбция | Рентгенографические данные | | |
| 160 | 1 | — | — | Аморфный |
| 300 | 90 | — | — | » |
| 650 | 150 | — | — | » |
| 850 | 110 | 330 | 55 | γ- Al_2O_3 |
| 850 | 75 | 360 | 50 | То же |
| 160—850 | 55 | 360 | 50 | » |
| 160—850 | 25 | 300 | 60 | » |
| 300—850 | 80 | 360 | 50 | » |
| 300 (6 ч) | 32 | — | — | 60% γ- Al_2O_3 + + 40% α- Al_2O_3 |
| 900 (6 ч) | | | | |

аморфной гидроокиси и основной азотнокислой соли существенно различаются: кристаллизация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в первом случае завершается уже при 500° , а во втором — даже после 650°C продукты прокаливания имеют аморфную структуру. В противоположность этому фазовые превращения γ - и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму происходят при значительно более низкой температуре (см. табл. 2.6—2.8). Изменения величины поверхности при повышении температуры очень близки к обнаруженным в работе [28] для аморфной гидроокиси. Очень интересно наблюдавшееся в обеих работах большое различие между величинами поверхности, определенными по тепловой десорбции и рассчитанными из рентгенографических данных. Эти различия указывают на то, что окись алюминия, получаемая разложением основных солей, является конгломератом очень мелких кристалликов, плотно упакованных в сравнительно крупные агрегаты. Размеры первичных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной термическим разложением как различных гидроокисей, так и основных солей, очень близки.

2.3. Окись магния

К очень характерным результатам пришли Разук и Михаил [32] при исследовании влияния температуры прокаливания на величину поверхности окиси магния, полученной разложением гидроокиси и углекислого магния. Как видно из рис. 2.22, в обоих случаях кривые имеют сходный характер: вначале величина поверхности сильно возрастает, достигает максимума, а затем снижается. Однако максимальное значение величины поверхности и температура, при которой оно достигается, зависят от химического состава и происхождения образца: из гидроокиси магния образуется менее дисперсная окись, чем из природного магнезита, хотя

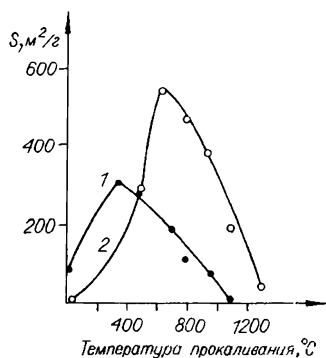


Рис. 2.22. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности продуктов разложения осажденной гидроокиси магния (1) и магнезита (2) [32].

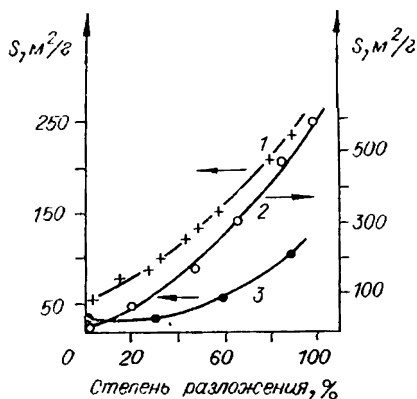


Рис. 2.23. Зависимость величины поверхности продуктов от степени разложения гидроокиси магния при 320° (1), оксалата магния при 450° (2), карбоната магния при 390°C (3) [34].

При разложении исходного материала (рис. 2.23). Наиболее дисперсная MgO образуется при разложении оксалата, в этом случае средний размер частиц составляет около 30 Å. При разложении гидроокиси и углекислого магния средний размер частиц MgO составляет 60 и 120 Å соответственно. Следует отметить противоречие с работой [32], в которой найдено, что термическое разложение магнезита сопровождается образованием более высокоразвитой поверхности MgO, чем термическое разложение гидроокиси.

Значительное, на один-два порядка, увеличение размера поверхности при прокаливании гидроокисей и оксалатов магния и кальция обнаружено также в работах [35—37].

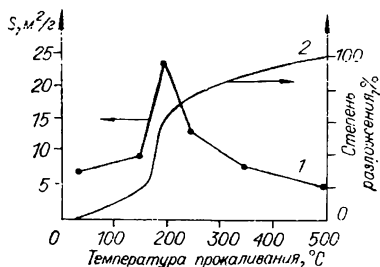
2.4. Окись кадмия

Влияние температуры прокаливании на величину поверхности и степень разложения гидроокиси кадмия отражено на рис. 2.24. Видно, что при прокаливании в течение 5 ч при 200° размер поверхности существенно уве-

разложение не протекает при значительно более низких температурах.

Жаброва с сотр. [1, 33, 34] исследовали влияние степени разложения оксалата, гидроокиси и карбоната магния на величину поверхности образующейся MgO. Исследование показало, что при разложении всех трех соединений имеет место рост величины поверхности; абсолютное значение ее при одинаковой степени разложения зависит от при-

Рис. 2.24. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности CdO (по адсорбции метилового спирта) (1) и степень разложения гидроксида кадмия (2) [38].



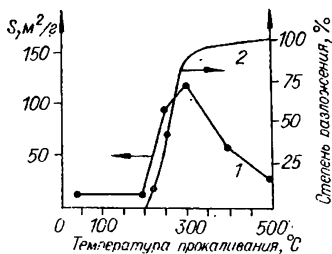
чивается, хотя степень разложения при этом составляет только 60%. При более высоких температурах величина поверхности уменьшается, хотя степень разложения возрастает, это указывает на протекание процесса спекания [38].

2.5. Закись никеля

Результаты исследования влияния температуры прокаливания на глубину разложения гидроксида никеля и величину поверхности образующихся продуктов представлены на рис. 2.25. Как видно, при температурах ниже 200° химический состав и величина поверхности постоянны. При увеличении температуры прокаливания от 200 до 300° наблюдается резкое увеличение степени разложения, сопровождающееся ростом величины поверхности от 10 до 120 $\text{м}^2/\text{г}$. При более высоких температурах степень разложения изменяется незначительно, а величина поверхности вследствие возрастания скорости спекания довольно быстро снижается [39].

В табл. 2.9 представлены результаты исследования влияния природы и степени дисперсности исходных

Рис. 2.25. Изменение величины поверхности (1) и степени разложения (2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при повышении температуры прокаливания [39].



Влияние дисперсности и химической природы исходного соединения никеля на дисперсность NiO [40]

| Образец | Состав исходного соединения | $S_{\text{исх}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ | $D_{\text{исх}}, \text{ \AA}$ (адсорбция) | $S_{\text{NiO}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $D_{\text{NiO}}, \text{ \AA}$ | | $S_{\text{NiO}}/S_{\text{исх}}$ |
|---------|--|--|-----------------------------------|---|--|-------------------------------|-----------|---------------------------------|
| | | | | | | Рентген | Адсорбция | |
| H-4' | Ni(OH) ₂ | 12 | 3,70 | 1300 | 215 | — | 40 | 17,90 |
| H-4 | | 36 | | 430 | 197 | — | 44 | 5,50 |
| H-6' | | 106 | | 150 | 197 | — | 44 | 1,86 |
| H-7' | | 118 | | 137 | 250 | 35 | 32 | 2,00 |
| H-6 | NiCO ₃ ·Ni(OH) ₂ | 154 | 2,60 | 100 | 180 | 45 | 48 | 1,15 |
| H-14 | | 43 | | 530 | 191 | 35 | 45 | 7,50 |
| H-14' | | 67 | | 340 | 209 | 35 | 38 | 3,00 |
| Реактив | | 160 | | 140 | 218 | 40 | 37 | 1,37 |
| H-12' | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 195 | 1,96 | 115 | 278 | — | 30 | 1,40 |
| Реактив | | 0,4 | | 7·10 ⁴ | 16 | 230 | 500 | 40,00 |
| » | NiC ₂ O ₄ | 16 | | — | 91 | — | 87 | 5,70 |
| | Ni(HCOO) ₂ | 2,7 | | 9·10 ³ | 9 | 230 | 870 | 3,30 |
| | Ni(CH ₃ COO) ₂ | 1,4 | | 2,5·10 ⁴ | 46,3 | — | 76 | 33,00 |

соединений на величину поверхности закиси никеля, полученной термическим разложением при 300° в течение 6 ч. Как видно, при изменении величины поверхности гидроокиси более чем на порядок и основного карбоната в 5 раз величина поверхности не меняется, размер кристаллитов закиси никеля составляет около 40 Å. В противоположность тому, что наблюдалось для псевдобемита, в этом случае относительное изменение поверхности существенно зависит от величины поверхности исходного материала [40]. Близкие результаты получены также в работе [41], в которой исследовалось влияние температуры разложения гидроокиси никеля на размер частиц NiO. Величина частиц Ni(OH)₂ составляла около $6,5 \cdot 10^3$ Å. После прокаливании исходной гидроокиси при 200°C частицы Ni(OH)₂ распадались, образуя конгломерат частиц NiO размером около 50 Å.

Значительное увеличение размера поверхности окисла по сравнению с исходным веществом наблюдается и для образцов, полученных разложением азотнокислого никеля в расплаве соли. Однако абсолютное значение размера поверхности в этом случае невелико. Значительно меньшая дисперсность характерна и для продуктов разложения никелевых солей органических кислот, когда частично образуется легкоспекающийся металлический никель [40].

2.6. Окислы железа и титана

Влияние природы исходных соединений на характер изменения величины поверхности при фазовом превращении исходное вещество — окись наблюдается и в случае термического разложения соединений железа. Клиссурский [42] показал, что при термическом разложении оксалата железа происходит значительное (от нескольких единиц до 300 м²/г) увеличение размера поверхности продуктов реакций (рис. 2.26, кривая 2). Значительные изменения размеров частиц γ-FeOOH установлены в работе [43], в которой изучались 4 образца гидроокиси. Под электронным микроскопом частицы имели вид столбиков или нитей, размер которых в зависимости от способа приготовления изменялся в широких пределах

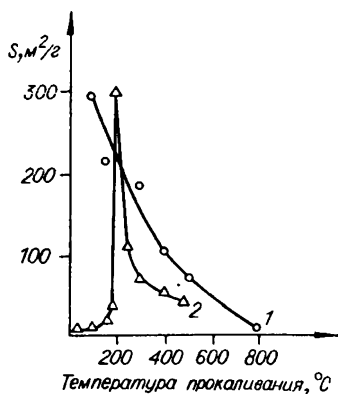


Рис. 2.26. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности продуктов разложения гидроокиси железа (1) [44] и оксалата железа (2) [42].

которые исследовали влияние термообработки на адсорбционные и каталитические свойства TiO_2 [46].

2.7. Термическое разложение оксалатов алюминия, хрома, цинка и марганца

Изменение величины поверхности при термическом разложении наблюдается не только при варьировании анионной части соединения, но и в случае солей одной и той же кислоты с различными металлами. В качестве примера на рис. 2.27 представлены результаты исследования влияния температуры прокаливания различных оксалатов на величину поверхности окислов, проведенного Доллимором и Никольсоном [47]. Видно, что при увеличении температуры прокаливания оксалатов Al , Cr , Zn и Mn величина поверхности проходит через максимум. Максимальное значение величины поверхности и оптимальная температура прокаливания очень сильно зависят от природы катиона. Хотя у всех образцов поверхность исходного оксалата очень мала и мало различается, максимальные значения ее различны. Наибольшей величиной поверхности (около $300 \text{ м}^2/\text{г}$) обладают продукты разложения оксалата алюминия, а наименьшей (около $50 \text{ м}^2/\text{г}$) — продукты разложения оксалата цинка.

(табл. 2.10). Величина поверхности изменялась в 6—8 раз. После прокаливания размер областей когерентного рассеяния уменьшился более чем на порядок. Одновременно значительно уменьшились различия в дисперсности, определенной как рентгеновским, так и адсорбционным методом.

В противоположность этому в работах [44, 45] найдено, что с повышением температуры прокаливания происходит монотонное снижение величины поверхности (см. рис. 2.26, кривая 1). Такая же закономерность обнаружена Ермоленко с сотр.,

Т а б л и ц а 2.10

Изменение дисперсности и величины поверхности при превращении γ -FeOOH в γ -Fe₂O₃ (по данным [43])

| Характеристика | γ -FeOOH | | | | γ -Fe ₂ O ₃ | | | |
|---|-----------------|------------|--------|-------|--|----|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Размер частиц по рентгеновским измерениям, Å | 700—900 | 300—840 | 80—470 | 30—80 | 27—71 | | 20—43 | 17—35 |
| Размеры кристаллитов по электронно-микроскопическим измерениям, Å | | | | | | | | |
| | 8130 | 6770 | 1000 | 2000 | | | | |
| | 1700 ± 600 | 1100 ± 460 | 200 | 400 | | | | |
| толщина | 340 | 220 | 40 | 80 | | | | |
| Размер частиц по адсорбционным измерениям, Å | | | | | 87 | 97 | 69 | 81 |
| Величина поверхности, м ² /г | 14,0 | 18,4 | 119,4 | 91,5 | | | | |

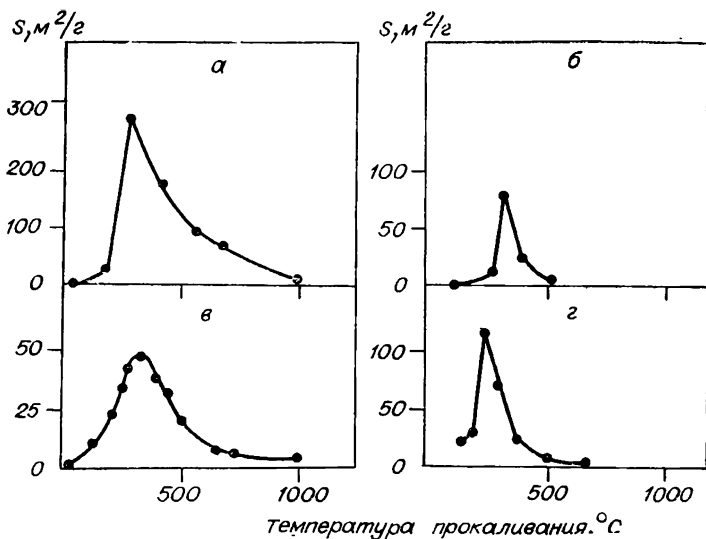


Рис. 2.27. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности продуктов разложения оксидов алюминия (а), хрома (б), цинка (в), марганца (г) [47].

2.8. Окислы сурьмы

На характер изменения величины поверхности при прокаливании может влиять также валентность оксида. Например, в работе [48] исследовано влияние температуры прокаливания Sb_2O_3 и гидратированного оксида пятивалентной сурьмы и показано, что конечным продуктом гидролиза треххлористой сурьмы является валентинит Sb_2O_3 , который после прокаливания в токе азота при 500° превращается в высокотемпературную модификацию Sb_2O_3 — сенармонтит. Прокаливание Sb_2O_3 в токе азота обуславливает непрерывное снижение величины поверхности от 2 до 0,1 $\text{m}^2/\text{г}$.

При гидролизе пятихлористой сурьмы аммиаком образуется гидратированная пятиокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ [49]. Прокаливание ее при 300° приводит к удалению гидратной воды с образованием безводной Sb_2O_5 , которая при 300—500° диссоциирует, превращаясь в соединение Sb_6O_{13} . При более высоких температурах Sb_6O_{13} восстанавливается до Sb_2O_4 . Характер изменения по-

Таблица 2.11

Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и размер частиц (\AA) образцов, полученных прокаливанием гидратированной пятиокиси сурьмы [48]

| Номер образца | Условия получения | 110 °C | | 300 °C | | 500 °C | | 750 °C | | 950 °C | |
|---------------|----------------------------------|--------|------|--------|------|--------|-----|--------|-----|--------|--------|
| | | S | D | S | D | S | D | S | D | S | D |
| 21 | pH 3; 85°C | 6 | 3200 | — | — | 96 | 113 | 27 | 390 | 0,61 | 14 700 |
| 19 | pH 9; 45°C | 9 | 2100 | 16 | 1090 | 104 | 105 | 11 | 250 | 0,62 | 14 500 |
| 22 | pH 7; 85°C | 35 | 520 | 37 | 470 | 118 | 92 | 36 | 290 | 0,15 | 60 000 |
| 20 | pH 1; 85°C Старение в воде, ч | 41 | 440 | 64 | 270 | 108 | 100 | 31 | 340 | 0,22 | 41 000 |
| 30 | 3 | 62 | 290 | 71 | 245 | 114 | 95 | 67 | 157 | 0,20 | 45 000 |
| 31 | 6 | 75 | 240 | 69 | 250 | 120 | 90 | 63 | 165 | 0,24 | 37 000 |
| 32 | 115 | 85 | 210 | 73 | 235 | 105 | 103 | 50 | 190 | 0,20 | 45 000 |
| 33 | 15 | 90 | 200 | 77 | 220 | 114 | 95 | 63 | 165 | 0,35 | 26 000 |
| 34 | 48 | 91 | 200 | 76 | 225 | 117 | 90 | 75 | 140 | 0,20 | 45 000 |
| 35 | 22 | 106 | 170 | 77 | 225 | 133 | 82 | — | — | 0,30 | 30 000 |
| 36 | 25 | 120 | 150 | 78 | 220 | 113 | 96 | 65 | 180 | 0,36 | 25 000 |

Примечание. Плотность образцов ($\text{г}/\text{см}^3$): 3,32 — $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; 3,47 — Sb_2O_5 (300°C); 5,52 — Sb_6O_{13} (500, 750°C); 6,64 — Sb_2O_4 (950°C). Для образцов 30—36 pH 7; 45°C.

верхности при прокаливании зависит от температуры и дисперсности исходного материала. Из данных табл. 2.11 видно, что если поверхность исходного образца меньше $70 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. размер частиц, образующих внутреннюю поверхность, больше 250 \AA , то прокалывание при 300° обуславливает увеличение поверхности. В случае более дисперсных образцов поверхность либо не изменяется, либо немного уменьшается. При повышении температуры до 500° для всех образцов наблюдается увеличение размера поверхности до $100\text{—}120 \text{ м}^2/\text{г}$. При более высоких температурах происходит снижение поверхности.

2.9. Окислы иттрия и лантана

Существенные изменения величины поверхности при термическом разложении наблюдались также для карбонатов иттрия и лантана [16, 50]. Как видно из

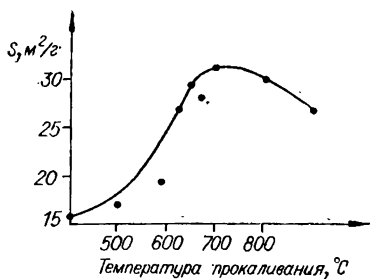


Рис. 2.28. Изменение величины поверхности продуктов разложения карбонатов иттрия [50].

рис. 2.11 и 2.28, при термическом разложении указанных карбонатов в вакууме наблюдается рост величины поверхности более чем в 2 раза для карбоната иттрия и примерно в 3 раза для углекислого лантана.

2.10. Выводы

Изложенный материал позволяет сделать некоторые выводы о закономерностях формирования поверхности окислов в процессе прокаливания гидроокисей и карбонатов при температурах, исключающих спекание:

1) если при прокаливании не происходит фазовых превращений, то поверхность окислов не изменяется вплоть до температуры спекания;

2) в тех случаях, когда в процессе прокаливания происходят фазовые превращения, степень дисперсности частиц новой фазы может существенно отличаться от дисперсности исходного материала;

3) характер изменения степени дисперсности от температуры прокаливания зависит от природы исходной и конечной фаз.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Как известно, величина внутренней поверхности пористого твердого тела определяется суммарной величиной внешней поверхности частиц, из которых оно состоит (элементов структуры). Поэтому между степенью дисперсности элементов структуры и величиной поверхности существует самая непосредственная связь: чем вы-

ше дисперсность частиц, тем более развитой поверхностью при прочих равных условиях будет обладать тело.

Характерной особенностью твердофазных реакций типа $A_{ТВ} = B_{ТВ} + C_{ГАЗ}$, к которым принадлежат интересующие нас реакции образования окислов путем термической диссоциации гидроокисей и солей летучих кислот, является протекание их не только во времени, но и в пространстве, локализованность процесса формирования новой фазы в определенных местах поверхности или объема кристаллитов исходной фазы. Поэтому такие реакции названы топохимическими. Зародыши новой фазы здесь возникают самопроизвольно на поверхности или в объеме кристаллов исходного вещества в местах, обладающих наиболее высокой энергией, путем агрегации атомов (дефектов), мигрирующих по поверхности. После того как реакция начнется в определенном месте, она распространяется далее к соседним частям кристалла. Это явление названо «автолокализацией» [51—55]³.

Термическое разложение исходных веществ может протекать как без изменения формы и размеров исходных частиц, так и с более или менее полным их разрушением. Выше было показано, что во многих случаях при прокаливании гидроокисей, карбонатов и др. происходит существенное возрастание дисперсности продуктов по сравнению с исходными веществами. Так, при термическом разложении гидроокиси алюминия байеритной структуры довольно крупные кристаллы байерита распадаются на множество мелких кристалликов Al_2O_3 . Если на основании электронно-микроскопических и адсорбционных изменений принять, что средняя длина ребра кристалликов байерита, имеющих форму куба, составляет $3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, а средний размер кристалликов $\eta\text{-}Al_2O_3$ равен 45 \AA , то можно рассчитать, что число частиц при прокаливании увеличивается примерно в $2 \cdot 10^5$ раз [28].

³ В работе [52] было предложено разделить все реакции термического разложения на две группы: а) реакции, совершающиеся вследствие разрыва связей внутри решетки; б) реакции, обусловленные электронными переходами. Каждая из групп делится на две подгруппы; интересующий нас класс реакций, протекающих путем разрыва связей $Me - OH$ или $Me - \text{анион}$ и, следовательно, без переноса электронов, включен во вторую подгруппу первой группы.

Сходные результаты получены в работе Андерсона с сотр., исследовавшими разложение гидроокиси магния [2]. Электронно-микроскопическое исследование порошкообразного образца гидроокиси магния, полученного гидролизом метилата магния, показало, что этот материал состоит из дискообразных частиц размером около 1000 Å. По данным микродифракции, эти частицы являются микрокристалликами шириной 1200 ± 150 Å и толщиной 250 ± 20 Å, что согласуется с результатами электронно-микроскопических измерений. В результате термического разложения первичные кристаллиты распадаются с образованием массы частиц окиси магния, которые остаются агрегированными, образуя псевдоморфозу по исходной гидроокиси. Размер частиц MgO , рассчитанный по дифрактограммам, составил примерно 75 Å, что согласуется с измерениями поверхности, которая оказалась равной $210 \text{ м}^2/\text{г}$. Еще более резкие изменения дисперсности наблюдались при прокаливании природного брусита. В этом случае из частиц размером от 10—50 мкм до нескольких миллиметров образуются кристаллики размером 110—150 Å, соответственно величина поверхности возрастает от ничтожной, равной $0,02—0,08 \text{ м}^2/\text{г}$ и менее, до 110—160 $\text{м}^2/\text{г}$.

Электронно-микроскопические исследования частично обезвоженного брусита показали, что процесс разложения начинается на поверхности и развивается внутрь частицы по базальной плоскости слоистой решетки. Внешний слой частично разложенных частиц образован конгломератами размером 0,5—2 мкм, имеющими губчатое строение и состоящими из кристалликов кубической структуры размером около 200 Å. Внутренние, еще не претерпевшие разложения слои частиц состоят из конгломератов такого же размера, но губчатая структура отсутствует.

Значительную диспергацию кристалликов исходного вещества наблюдали также при термической диссоциации гидроокиси никеля [40, 41], оксалатов железа, цинка, марганца и кобальта [47]. Отношение числа образовавшихся кристалликов окиси к числу кристалликов исходного оксалата (n/n^0) следующее:

| Fe | Zn | Mn | Co |
|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| $1,93 \cdot 10^5$ | $4,8 \cdot 10^4$ | $3,87 \cdot 10^2$ | $9,47 \cdot 10$ |

Перечисленные выше работы показывают, что термическая обработка ряда веществ приводит к распаду первоначальных элементов структуры на большее или меньшее количество более мелких кристалликов. Степень диспергации зависит от химической природы исходного вещества и может изменяться в широких пределах. Из приведенных выше значений n/n^0 видно, что при разложении оксалатов железа, цинка, марганца и кобальта число частиц, на которые распадается кристаллик исходного вещества, изменяется на 3 порядка. Напротив, в работах [27, 28, 44] показано, что при прокаливании псевдобемита и гетита размер первичных частиц не изменяется.

Таким образом, характер изменения величины поверхности при прокаливании зависит от природы исходного материала: одни вещества не изменяют величины поверхности, с другими, наоборот, происходят более или менее сильные изменения (табл. 2.12). Естественно задаться вопросом: чем обусловлен характер изменения величины поверхности?

Известно, что степень дисперсности новой фазы определяется соотношением скоростей образования и роста ее зародышей. Скорость образования зародышей $W_z = Ae^{+e/kT}$, где A — постоянная; e — работа образования зародыша, которая связана с разностью энергий обеих фаз. По мнению Грегга [59], грубым мерилем величины e может быть разность удельных объемов обеих фаз (ΔV): чем больше ΔV , тем больше e . Таким образом, с увеличением ΔV должна возрастать скорость образования зародышей и, следовательно, при прочих равных условиях дисперсность новой фазы. В тех случаях, когда вероятность образования зародышей велика, степень дисперсности новой фазы должна определяться скоростью их роста. Последняя зависит от скорости перемещения частиц новой фазы к центрам роста, которое может происходить как в результате поверхностной или объемной диффузии отдельных молекул, так и за счет слияния целых частиц небольшого размера. В условиях сравнительно низких температур, когда скорости массопереноса невелики (на восходящем участке кривой ве-

Т а б л и ц а 2.12

Сводка экспериментальных данных о влиянии природы исходных веществ на изменение величин поверхности и размер частиц окисла

| п/п № | Химический состав исходного соединения | Окись | Плотность, г/см ³ | | ΔV* рас- четное, см ³ /г | Величина поверхно- сти, м ² /г | | Относи- тельные изменения поверх- ности $\downarrow S_0/S_и$ | Диаметр частиц, А окисла, А | Литературная ссылка |
|-------|--|--------------------------------|--|-----------------------------|---|--|--------|---|--------------------------------------|------------------------|
| | | | исходного соедине- ния (ρ _и) | окисла (ρ _о) | | исходного вещества | окисла | | | |
| 1 | Силикагель | SiO ₂ | 2,2 | 2,2 | 0,00 | 500 | 500 | 1 | 40 | [20] |
| 2 | Псевдобемит | Al ₂ O ₃ | 2,7 | 3,4 | 0,17 | 225 | 245 | 1,1 | 70 | [28] |
| 3 | » | Al ₂ O ₃ | 2,7 | 3,4 | 0,17 | 313 | 320 | 1,0 | 55 | [28] |
| 4 | Бемит | Al ₂ O ₃ | 3,0 | 3,4 | 0,06 | 310 | 460 | 1,5 | 38 | [27] |
| 5 | » | Al ₂ O ₃ | 3,0 | 3,4 | 0,06 | 125 | 160 | 1,3 | 113 | [28] |
| 6 | Байерит | Al ₂ O ₃ | 2,4 | 3,4 | 0,22 | 10 | 400 | 40 | 44 | [28] |
| 7 | » | Al ₂ O ₃ | 2,4 | 3,4 | 0,22 | 15 | 382 | 25,5 | 46 | [29] |
| 8 | Аморфная гидроокись алюминия | Al ₂ O ₃ | 1,8 | 3,4 | 0,55 | 1 | 230 | 230 | 80 | [28] |
| 9 | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Al ₂ O ₃ | — | — | — | 1 | 360 | 360 | 50 | [30] |
| 10 | Алюминий шавелевокис- лый | Al ₂ O ₃ | 2,6 | 3,4 | 0,82 | 1 | 156 | 156 | 113 | [47] |
| 11 | Гидроокись магия | MgO | 2,4 | 3,6 | 0,32 | 90 | 310 | 3,4 | 54 | [32] |
| 12 | » | MgO | 2,4 | 3,6 | 0,32 | 30 | 300 | 10 | 56 | [34] |
| 13 | » | MgO | 2,4 | 3,6 | 0,32 | — | 280 | — | 60 | [36] |
| 14 | » | MgO | 2,4 | 3,6 | 0,32 | 20 | 180 | 9 | 93 | [36] |
| 15 | » | MgO | 2,4 | 3,6 | 0,32 | 56 | 190 | 3,4 | 82 | [36] |
| 16 | MgCO ₃ ·3H ₂ O | MgO | 1,8 | 3,6 | 1,54 | 1 | 200 | 200 | 84 | [14] |
| 17 | MgCO ₃ ·3H ₂ O | MgO | 1,8 | 3,6 | 1,54 | 4 | 360 | 90 | 47 | [35] |
| 18 | Магний углекислый | MgO | 2,1 | 3,6 | 0,72 | 10 | 426 | 42,6 | 40 | [32] |
| 19 | » | MgO | 2,1 | 3,6 | 0,72 | 38 | 150 | 4,3 | 112 | [34] |

| | | | | | | | | | | |
|----|--------------------------|----------------------------------|-----|-----|------|---------|---------|---------|---------|------|
| 20 | » | MgO | 3,0 | 3,6 | 0,40 | 37 | 330 | 8,9 | 50 | [33] |
| 21 | Магнезит | MgO | 3,0 | 3,5 | 0,40 | 6 | 550 | 81 | 30 | [32] |
| 22 | Магний шавелевокислый | MgO | 2,4 | 3,6 | 1,23 | 25 | 600 | 24 | 28 | [1] |
| 23 | Гидроокись кадмия | CdO | 4,8 | 7,0 | 0,09 | 6 | 42 | 7 | 200 | [38] |
| 24 | никеля | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | 10 | 160 | 16 | 50 | [39] |
| 25 | | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | 12 | 215 | 18 | 40 | [40] |
| 26 | | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | 36 | 197 | 5,5 | 44 | [40] |
| 27 | | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | 106 | 197 | 1,9 | 44 | [40] |
| 28 | | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | 154 | 180 | 1,2 | 48 | [40] |
| 29 | | NiO | 3,7 | 7,4 | 0,22 | Не опр. | Не опр. | Не опр. | 50 | [41] |
| 30 | Основной карбонат никеля | NiO | 2,6 | 7,4 | 0,47 | 43 | 191 | 4,4 | 45 | [40] |
| 31 | То же | NiO | 2,6 | 7,4 | 0,47 | 67 | 209 | 3,1 | 38 | [40] |
| 32 | » | NiO | 2,6 | 7,4 | 0,47 | 160 | 218 | 1,2 | 37 | [40] |
| 33 | Цинк шавелевокислый | NiO | 2,6 | 5,5 | 0,5 | 5 | 71,7 | 14,3 | 153 | [47] |
| 34 | Железо шавелевокислое | Fe ₂ O ₃ | 2,3 | 5,2 | 0,79 | 3,6 | 290 | 81 | 40 | [42] |
| 35 | γ-FeOON | γ-Fe ₂ O ₃ | 4,3 | 5,2 | 0,05 | — | — | — | 17—70 | [43] |
| 36 | δ-FeOON | α-Fe ₂ O ₃ | 4,3 | 5,2 | 0,05 | 19,6 | 100 | 5 | 115 | [56] |
| 37 | Метаванадат аммония | V ₂ O ₅ | 2,3 | 3,4 | 0,25 | 0,365 | 25,9 | 71 | Не опр. | [57] |

* ΔV рассчитывали по формуле $\Delta V = \alpha M_1 / \rho_1 M_2 - 1/\rho_2$, где M_1 и M_2 — молекулярные веса; ρ_1 и ρ_2 — плотности исходного и конечного продуктов соответственно; α — число молей исходного вещества, из которого образовался моль окисла [58].

личина поверхности — температура), существенное влияние на скорость роста зародышей могут оказывать пустоты между кристалликами, возникающие вследствие разности удельных объемов исходного вещества и продуктов реакции (ΔV) и являющиеся серьезным барьером на пути перемещающихся частиц (рис. 2.29) [60]⁴.

Увеличение разности удельных объемов исходного вещества и окисла при термической диссоциации может оказывать влияние на дисперсность конечного продукта двумя путями: а) вследствие увеличения скорости образования зародышей и б) уменьшения скорости роста частиц благодаря увеличению порозности тела. В случае правильности этих представлений должна существовать зависимость между разностью удельных объемов исходного вещества и окисла и величиной поверхности последнего⁵. Существование такой зависимости представляло бы большой интерес, так как позволило бы более обоснованно подходить к выбору исходного вещества для синтеза катализаторов. Из табл. 2.12 и рис. 2.30 видно, что за небольшим исключением при значениях ΔV , меньших или равных 0,06, величина поверхности при термическом разложении исходных веществ практически не изменяется. При больших значениях ΔV относительное увеличение поверхности быстро возрастает. Максимальное значение увеличения при $\Delta V=0,5$ достигает 200 и более раз.

Обращает на себя внимание значительный разброс результатов, полученных разными авторами, не только

⁴ Следует отметить, что эти представления справедливы в тех случаях, когда при фазовом превращении происходит отрыв частицы образующегося продукта от материнской фазы. Если же вследствие кристаллохимических или других причин между продуктом и поверхностью исходного вещества образуется промежуточный слой и отрыва не происходит, эти представления могут быть неприменимы.

⁵ Надо сразу оговориться, что количественной зависимости этих величин ожидать нельзя, так как: 1) за редким исключением, истинные удельные веса исходных веществ неизвестны, и при составлении табл. 2.12 приходилось пользоваться данными справочников, что, строго говоря, не вполне правильно; 2) во многих случаях степень разложения веществ не определялась и величина поверхности относилась к 1 г продукта, а не окисла; 3) для легкоспекающихся веществ или при недостаточно интенсивном отводе продуктов реакции возможно частичное спекание окислов уже в процессе их образования. Две последние причины обуславливают получение заниженных значений степени дисперсности.

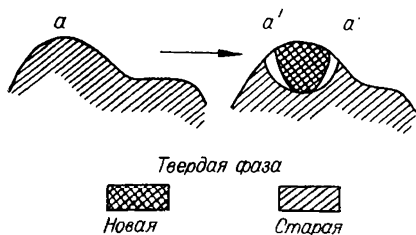


Рис. 2.29. Схематическое изображение роста зародышей при $\Delta V > 0$ [60].

Рис. 2.30. Зависимость логарифма относительного изменения величины поверхности от ΔV . Обозначения точек соответствуют порядковым номерам табл. 2.12.

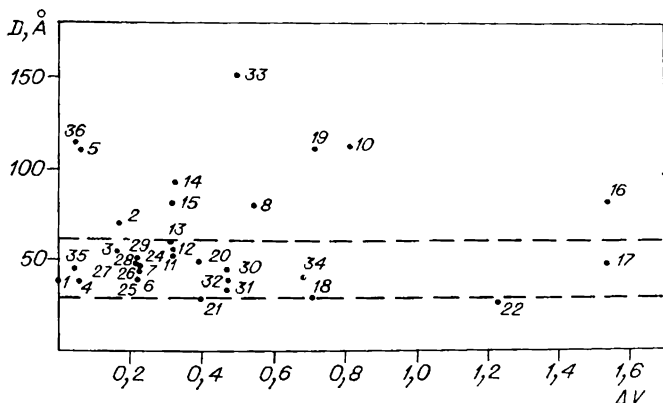
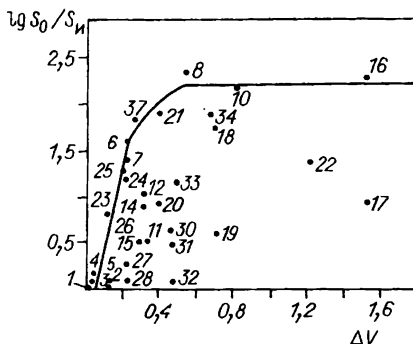


Рис. 2.31. Влияние ΔV на размер частиц окисла. Обозначения точек соответствуют рис. 2.30.

для различных веществ, но даже для одного и того же исходного материала. Например, при значении $\Delta V \sim 0,5$ относительное увеличение поверхности колеблется в пределах 4—200 для углекислого магния и 3—120 для гидроокиси магния. Частично это может быть обусловлено причинами, перечисленными выше, однако для объяснения столь значительных различий этого недостаточно.

Для более детального рассмотрения наблюдаемых явлений на рис. 2.31 нанесена зависимость размера элементов структуры, т. е. частиц, образующих поверхность, от ΔV . Данные рис. 2.31 и табл. 2.12 показывают, что большинство экспериментальных значений размеров элементов структуры попадает в интервал 30—60 Å, т. е. приблизительно равно 45 ± 15 Å, что, возможно, находится в пределах точности определений. Значительно меньшее число окислов состоит из частиц размером 90—150 Å и только три — из кристалликов больше 200 Å.

Ближние значения величин элементов структуры многих окислов, независимость их от химической природы окислов могут быть обусловлены тем, что в рассматриваемых условиях скорость образования зародышей велика, а скорость их роста мала вследствие низких значений коэффициентов диффузии и пространственных затруднений из-за образования зазоров между частицами, о чем говорилось выше. Нижний предел размеров частиц окислов определяется устойчивостью частиц в условиях термического разложения. Частицы размером < 30 Å, по-видимому, неустойчивы и в процессе термической обработки коалесцируют. Наблюдаемая в ряде случаев близость размеров частиц исходных веществ и продуктов их разложения может указывать на то, что в рассматриваемых мягких условиях рост зародышей может происходить только в границах первичных частиц, являющихся своеобразным «двориком кристаллизации» для твердофазной реакции термического разложения. Большой размер частиц некоторых окислов, возможно, обусловлен их сравнительно легким спеканием уже в процессе разложения, которое может усиливаться вследствие плохого отвода газообразных продуктов разложения. Возможно также ориентированное срастание при кристаллизации окисла.

Экспериментальный факт — размер элементов структуры многих окислов приблизительно одинаков — позволяет вполне правдоподобно объяснить явления, наблюдаемые при термическом разложении, в частности большой разброс величин относительного увеличения размера поверхности у веществ с одинаковыми значениями ΔV и даже одинаковой химической природой. В самом деле, в случае веществ, у которых при превращении в окисел существенно уменьшается удельный объем, относительное изменение величины поверхности должно зависеть от дисперсности исходного материала: если величина частиц, образующих поверхность исходного вещества, мала и приближается к предельному значению, то естественно, что существенное увеличение размера поверхности невозможно. Если же величина поверхности исходного вещества мала, то в результате описанного выше распада кристалликов исходного вещества на мелкие частицы происходит значительное увеличение относительного размера поверхности, которое зависит от дисперсности исходного вещества. Поэтому относительное увеличение поверхности будет зависеть не столько от ΔV , сколько от величины поверхности исходного материала. Для образцов грубодисперсных будут наблюдаться существенные изменения величины поверхности и, наоборот, для высокодисперсного исходного материала изменение поверхности будет несущественным.

Напротив, для образцов с малым значением ΔV величина поверхности не должна существенно изменяться, что действительно имеет место в большинстве рассмотренных случаев. Размер частиц окисла должен в основном определяться величиной исходного материала.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного можно попытаться сделать некоторые качественные прогнозы о влиянии природы исходных веществ на характер изменения величины поверхности при формировании окисла. Для веществ, при разложении которых не происходит существенного изменения плотности, т. е. ΔV мало, можно ожидать отсутствия изменения величины поверхности. В этом случае величина поверхности окиси однозначно определя-

ется величиной поверхности исходного вещества и регулирование ее должно осуществляться на стадии получения исходного вещества.

Если разница плотностей между исходным веществом и окислом велика, то конечный продукт будет высокодисперсным и, следовательно, будет обладать высокоразвитой поверхностью. Поскольку нижний предел величины кристалликов приблизительно одинаков, независимо от величины поверхности исходного вещества величина поверхности окисла будет определяться только его плотностью и условиями прокаливания. Следовательно, можно получать хорошо окристаллизованное исходное вещество в удобном для технологической обработки виде и затем получать заданную поверхность окисла, варьируя условия прокаливания.

Этот вывод представляет очень большой практический интерес, так как позволяет путем подбора исходного соединения с подходящим значением ΔV готовить катализаторы с высокоразвитой поверхностью прокаливанием грубодисперсных материалов. Следует, однако, иметь в виду, что в случае легкоспекающихся веществ спекание внутри агрегатов первичных частиц происходит при более низких температурах и потому в равных условиях величина поверхности окисла, полученного из частиц исходного вещества большого размера, может быть меньше величины поверхности окисла, полученного разложением высокодисперсных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаброва Г. М., Каденац Б. М., Шкарин А. В. Изучение кинетики топочимических процессов в неізотермічному режимі дериватографічним методом. II. Кінетика розкладання дегідратованих оксалатів.— ЖФХ, 1971, т. 45, № 7, с. 1176—1180.
2. Anderson P. J., Horlock R. F. Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide.— "Trans. Farad. Soc.", 1962, v. 58, N 10, p. 1993—2004.
3. Бюресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности и содержание воды в окислах алюминия и магния.— ЖФХ, 1953, т. 27, № 8, с. 1176—1180.
4. Бюресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С., Красиопольская В. Н. Влияние термической обработки на структуру и каталитическую активность окиси алюминия. ЖФХ, 1952, т. 26, № 4, с. 492—499.

5. Razouk R. J., Mikhail R. Sh., Iskander G. R. Adsorption of Cyclohexane on Aluminas, Prepared by Thermal Decomposition of Alumina Hydroxide in Vacuo and in Presence of Air.—"J. Phys. Chem.", 1965, v. 69, N 6, p. 1805—1808.
6. Razouk R. J., Mikhail R. Sh. Surface Properties of Magnesium Oxide.—"J. Phys. Chem.", 1957, v. 61, N 7, p. 886—891.
7. Акшинская Н. В., Безногова В. Е., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей. I. Получение крупнопористых силикагелей с малой поверхностью для газовой хроматографии.—ЖФХ, 1962, т. 36, № 10, с. 2277—2280.
8. Russel A. S., Cohran C. M. Surface Area of Heated Alumina Hydrates.—"Ind. Eng. Chem.", 1950, v. 42, N 7, p. 1336—1340.
9. Дзисько В. А. Каталитическая активность окисных катализаторов в процессе разложения этилового спирта.—В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Геохимиздат, 1955, с. 430—436.
10. Шлегель О. А., Матвеева Т. Л., Бушуева А. Л., Горшкова Т. П., Колпакова Т. А., Филатова М. А. Влияние условий сушки и прокаливания на физико-химические свойства окиси алюминия.—«Хим. пром.», 1973, № 11, с. 852—855.
11. Рис. Г. Структура и спекание крекинг-катализаторов и подобных им материалов.—В кн.: Катализ. Катализаторы органических реакций. М., ИЛ, 1955, с. 37—107.
12. Adams C. R. High Temperature Stability of Silica-base gels.—"J. Phys. Chem.", 1963, v. 67, N 2, p. 313—318.
13. Schlaffer W. G., Morgan C. L., Wilson J. N. Aging of Silica-Alumina Cracking Catalyst. I. Kinetics of Structural Changes by Heat and Steam.—"J. Phys. Chem.", 1957, v. 61, N 6, p. 714—722.
14. Dell R. M., Weller S. W. The Thermal Decomposition of Nesquehonnite $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ and Magnesium Ammonium Carbonate $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$.—"Trans. Farad. Soc.", 1959, v. 55, N 12, p. 2203—2220.
15. Anderson R. J., Morgan R. L. Effects of Water Vapour on Sintering of MgO .—"Trans. Farad. Soc.", 1964, v. 60, N 5, p. 930—937.
16. Продан Е. А., Павлюченко М. М., Самусевич В. В. Влияние газовой среды на изменение удельной поверхности в ходе термического разложения карбоната лантала.—«Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 1, с. 252—255.
17. Боресков Г. К., Борисова М. С., Дзисько В. А., Киселев А. В., Лихачева О. А., Мороховец Т. Н. Влияние температуры прокаливания на структуру силикагелей различных типов.—«Докл. АН СССР», 1948, т. 62, № 5, с. 649—652.
18. Добычин Д. П., Целлинская Т. Ф. Влияние термического старения на пористую структуру и каталитическую активность синтетических алюмосиликатов.—ЖПХ, 1959, т. 32, № 3, с. 486—494.
19. Киселев А. В., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С. Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменений структуры алюмосиликатных катализаторов.—ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2149—2159.
20. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Борисова М. С., Тихова А. С., Вишнякова Г. П., Назарова Р. И., Рыжак С. В. Способ получения и свойства формованного силикагеля.—«Хим. пром.», 1967, № 4, с. 284—286.
21. Uytterhoeven J., André J., Fripiat J. J. Le Comportement Thermi-

- que des Gels de Silice II Influence de l'ion Sodium sur le Mechanism de Frittage.—“Bull. Soc. Chim. France”, 1965, № 5-6, p. 1804—1808.
22. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей. II. Получение силикагелей с малой поверхностью обработкой паром при 1 атм и высоких температурах.—ЖФХ, 1963, т. 37, № 4, с. 927—928.
 23. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Влияние температуры прокаливании на структуру силикагеля, модифицированного содой.—«Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 1, с. 11—15.
 24. Рубаник С. К., Баран А. А., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III группы периодической системы на различных ионнообменных формах силикагеля.—«Теор. и экспер. химия», 1969, т. 5, № 3, с. 361—366.
 25. Боресков Г. К., Валькова Т. Г., Гагарина В. А., Левицкий Э. А. О стабильности неравновесных дефектов.—«Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 5, с. 1031—1034.
 26. Кукулина В. Н., Левицкий Э. А., Плясова Л. М., Жарков В. И. О роли минерализатора в полиморфном превращении окиси алюминия.—«Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 5, с. 1269—1274.
 27. Эльтеков Ю. А., Акимов В. М., Рубинштейн А. М. Дегидратация бемита в вакууме.—«Изв. АН СССР. ОХН», 1959, № 11, с. 2044—2045.
 28. Винникова Т. С., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Плясова Л. М. Влияние температуры прокаливании и структуры гидроокиси на величину удельной поверхности активной окиси алюминия.—«Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1331—1341.
 29. Sing K. S. W. The Origin of Porosity in Calcined Oxide Gels.—“Thermochimie Colloq. Intern. du Centre National Research Sci.”, 1972, N 201, p. 601—610.
 30. Кукулина В. Н., Плясова Л. М., Левицкий Э. А. Фазовый состав и дисперсность продуктов разложения девятиводного нитрата алюминия.—«Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 3, с. 726—728.
 31. Кефели Л. М., Дзисько В. А., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Винникова Т. С. Псевдоморфизм при дегидратации гидроокисей алюминия.—ЖНХ, 1966, т. 11, № 5, с. 1222—1224.
 32. Razouk R. J., Mikhail R. Sh. Surface Properties of Magnesium Oxide II.—“J. Phys. Chem.”, 1959, v. 63, N 7, p. 1050—1053.
 33. Гордеева В. А., Жаброва Г. М., Кушнарев М. Я. Исследование разложения карбоната магния кинетическим, сорбционным и рентгеноструктурными методами.—«Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 4, с. 835—838.
 34. Жаброва Г. М., Гордеева В. А. Кинетические и сорбционные закономерности топочимических процессов разложения соединений магния.—В кн.: Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 31—42.
 35. Де Влеессхоуер. Активная окись магния.—В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 285.
 36. Classon D. R. Reactivity of Lime and Related Oxides. VIII. Production of Activated Lime and Magnesia.—“J. Appl. Chem.”, 1963, v. 13, N 3, p. 111—119.
 37. Gregg S. J., Packer R. K., Wheatley K. H. The Production of Active Solids by Thermal Decomposition. V. The Sintering of Active Magnesium Oxide.—“J. Chem. Soc.”, 1955, N 1, p. 46.

38. Fahim R. B., K. M. Abd El-Salaam. Surface Properties and Hydration of Cadmium Oxide.—“J. Catalysis”, 1967, v. 9, N 1, p. 63—69.
39. Fahim R. B., A. J. Abu-Shady. Surface Area and Pore Structure of Nickel Oxide.—“J. Catalysis”, 1970, v. 17, N 1, p. 10—17.
40. Борисова М. С., Дзисько В. А., Носкова С. П., Петрова Н. З., Плясова Л. М. Влияние химического состава и способа приготовления на свойства никелевых катализаторов. I. Влияние химической природы и дисперсности исходных веществ на величину поверхности закисы никеля и никелевой черни.—«Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 4, с. 1034—1041.
41. Fievet F., Figlarz M. Preparation and Study by Electron Microscopy of the Development of Texture with Temperature of a Porous Exhydroxide Nickel Oxide.—“J. Catalysis”, 1975, v. 39, N 3, p. 350—356.
42. Klissourski D., Peshev P. Preparation of Ferric Oxide With Highly Developed Surface.—“Compt. rend Acad. Bulgare Sci.”, 1966, v. 19, N 2, p. 137—139.
43. Giovanoli R., Brüttsch. Kinetics and Mechanism of dehydration of γ -FeOOH.—“Thermochimica Acta”, 1975, N 13, p. 15—36.
44. Буянов Р. А., Криворучко О. П., Кефели Л. М., Останькович А. А. Исследование гидроокиси и окиси железа как катализаторов для низкотемпературного превращения орто-водорода в пара-водород.—«Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 2, с. 379—385.
45. Clegg S. J., Hill K. J. Production of Active Solids by Thermal Decomposition. II. Ferric Oxide.—“J. Chem. Soc.”, 1953, N 12, p. 3945—3951.
46. Яцевская М. И., Ермоленко Н. Ф., Павлюкевич Л. А. Влияние термообработки на адсорбционные и каталитические свойства гидролизной двуокиси титана.—«Весті Академії Наук БССР. Сер. хім. наук», 1972, № 4, с. 11—16.
47. Dollimore D., Nicholson N. The Thermal Decomposition of Oxalates. I. The Variation of Surface Area with the Temperature of Treatment in Air.—“J. Chem. Soc.”, 1962, N 3, p. 960—963.
48. Молодцова В. В., Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г., Оленькова И. П., Шкарин А. В. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы. II. Прокаленные окислы сурьмы.—«Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 5, с. 1258—1268.
49. Тарасова Д. В., Оленькова И. П., Дзисько В. А., Товстоног В. В., Каракчиев Л. Г. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы I. Окислы сурьмы.—«Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 6, с. 1546—1554.
50. Павлюченко М. М., Кохановский В. В., Продан Е. А. Изменение поверхности в процессе термического разложения карбоната иттрия.—«Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 2, с. 336—342.
51. Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1963. 246 с.
52. Болдырев В. В. О необходимых изменениях и уточнениях классификаций реакций термического разложения твердых веществ.—«Кинетика и катализ», 1965, т. 6, № 5, с. 934—935.

53. **Болдырев В. В.** Топохимия термического разложения твердых веществ.— «Успехи химии», 1973, т. 42, № 7, с. 1161—1183.
54. **Boldyrev V. V.** Topochemical Reactions. Particularities of their Mechanism and outlook on their Research. Part II.— "J. Thermal. 1975, v. 7, N 3, p. 685—694.
Boldyrev V. V. Topochemical Reactions. Particularities of their Mechanism and outlook of their Research. Part I.— "J. Thermal. Anal.", 1976, v. 8, N 1, p. 175—194.
56. **Feitknecht W., Häni H., Dvorac V.** The Mechanism of the Transformation of $\delta\text{-FeOOH}$ to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.— Reactivity of Solids. Proc. of the 6-th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids. Schenectady. N. Y., 1968, p. 237—245.
57. **Brown M. E., Glasser L., Stevant B. V.** The Thermal Decomposition of Ammonium Metavanadat.— "J. Thermal. Anal.", 1974, v. 6, p. 529—541.
58. **Дзисько В. А., Самахов А. А., Фенелонов В. Б.** Современное состояние научных основ производства катализаторов.— «ЖВХО им. Менделеева», в печати.
59. **Gregg S. J.** The production of Active Solids by Thermal Decomposition. Part I. Introduction.— "J. Chem. Soc.", 1953, N 12, p. 3940—3944.
60. **Воронцов Е. С.** О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз.— «Успехи химии», 1965, т. 34, № 11, с. 2020—2038.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ БИНАРНЫХ ОКИСНЫХ СИСТЕМ

Простые окислы используются в качестве катализаторов значительно реже, чем бинарные или еще более сложные системы. Например, такие важные для народного хозяйства катализаторы, как алюмосиликатные для процесса крекинга, железохромовые для конверсии СО и многие другие базируются на бинарных окисных системах. Однако влияние различных факторов на величину поверхности этих систем изучено значительно меньше, чем для однокомпонентных, и результаты поддаются интерпретации значительно труднее.

Важной чертой бинарных и более сложных окисных систем является их способность к взаимодействию между компонентами с образованием твердых растворов или соединений постоянного или переменного состава. Естественно было предположить, что изменение фазового состава окисных систем, происходящее в результате взаимодействия, может обуславливать изменение их дисперсности. В настоящей главе рассматриваются работы, касающиеся влияния химического состава на фазовый состав, величину поверхности и дисперсность некоторых бинарных окислов, для которых имеются систематические исследования.

1. ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

1.1. Системы на основе закиси никеля

Бинарные окисные системы состава $\text{NiO} - \text{Me}_x\text{O}_y$ служат исходными веществами при получении катализаторов типа $\text{Ni} - \text{окисел}$. Свойства их оказывают боль-

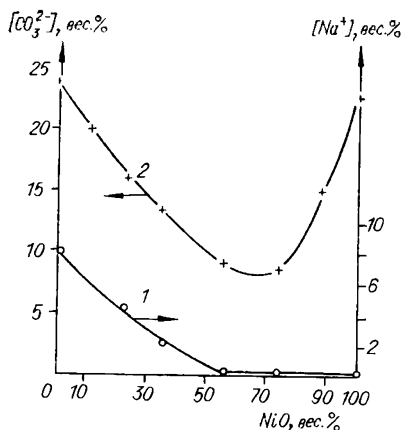


Рис. 3.1. Изменение содержания натрия (1) и карбонатов (2) в зависимости от содержания NiO в системе NiO—Cr₂O₃ [3].

шое влияние на характер никель-окисных катализаторов, поэтому детальное рассмотрение их представляет большой интерес. Важной особенностью этих систем является способность к восстановлению с образованием металлического никеля, характеризующая прочность связи ионов Ni²⁺ в комплексе NiO—Me_xO_y, поэтому в настоящем разделе, наряду с фазовыми составами дисперсностью, уделяется внимание также их восстановляемости.

В последующем изложении рассматриваются системы NiO—Cr₂O₃, NiO—Al₂O₃, NiO—SiO₂, NiO—TiO₂ и NiO—SnO₂, которые изучены наиболее систематично.

Система NiO—Cr₂O₃. Исследование продуктов, полученных осаждением аммиаком азотнокислых солей хрома и двухвалентных металлов (в том числе никеля) методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволило Юрьевой [1, 2] установить, что в процессе осаждения между компонентами смеси происходит взаимодействие, в результате образуется гидратированный осадок, имеющий состав типа Me(CrO₂)₂·nH₂O.

Очень сложным составом характеризуются осадки, полученные из растворов нитратов и углекислого натрия [3]. Исследование химического состава непрокаленных образцов с различным соотношением Ni/Cr показало, что все образцы содержат большие или меньшие количества примесей натрия, анионов NO₃⁻ и CO₃²⁻. Содержание NO₃⁻ мало и может быть обусловлено неполнотой отмывки. Содержание двух остальных примесей в образце, где отсутствует никель, и в образцах с соотношением Ni/Cr < 1 довольно значительно (рис. 3.1). По мере увеличения отношения Ni/Cr содержание Na резко уменьшается: от 8% в образце, не содержащем

Ni, до 0,03 вес. % в образцах, содержащих ≥ 50 вес. % Ni. Количество карбонатов с изменением содержания никеля достигает минимума при отношении Ni/Cr, равном 1,3—3. Зависимость количества примесей от отношения Ni/Cr указывает на сложность состава образующихся осадков.

Фазовый состав прокаленных образцов исследовался рядом авторов. В уже упомянутых работах Юрьевой [1,2] показано, что при прокаливании гидратированного соединения эквимольного состава $\text{Ni}(\text{CrO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит постепенное отщепление воды и образование шпинели. В работах Рубинштейна с сотр. [4,5] образцы получали осаждением смеси растворов нитратов никеля и хрома аммиаком. Гидроокиси прокаливали на воздухе при 400—800°C. Методом рентгеновского анализа показано, что фазовый состав образцов зависит от температуры прокаливании и соотношения между компонентами. Ниже представлены данные по фазовому составу образцов, прокаленных при 400° [4,5]:

| | | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----|
| NiO, вес. % | 10 | 20 | 40 | 75 |
| Фазовый состав | Cr_2O_3 | Cr_2O_3 | $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ | NiO |

После прокаливании при 800° фазы NiO и Cr_2O_3 появляются уже в образцах, содержащих 10 и 20 вес. % NiO, а в образцах с 40% NiO появляется фаза шпинели NiCr_2O_4 .

На основании изменения величины общей поверхности, магнитных свойств и электронно-микроскопических наблюдений авторы предположили, что фазы NiO и Cr_2O_3 являются не чистыми окислами, а твердыми растворами NiO в Cr_2O_3 и Cr_2O_3 в NiO.

Бласенко [6,7], исследовавший влияние условий обработки на свойства никель-хромовой системы, нашел, что прокаливание в атмосфере азота обуславливает образование шпинели уже при 325°C. В образцах, содержащих Ni и Cr в отношении 5:2, закись никеля, присутствующая сверх эквимольного состава, образует твердый раствор с хромитом никеля.

Образцы, полученные осаждением содой [3] и прокаленные в азоте при температурах ниже 500°C, дают очень слабую дифракционную картину. Образец, не содержащий никеля и прокаленный в азоте при 330°C,

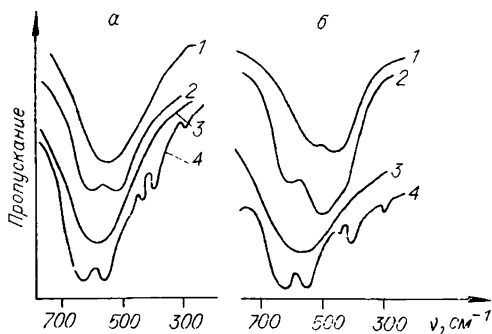


Рис. 3.2. ИК-спектры окисных никель-хромовых образцов, содержащих 30 (а) и 70% (б) Ni [3].

1, 2 — прокаливание в азоте; 3, 4 — в водороде. Температура, °C: 1, 4 — 500; 2 — 700; 3 — 400.

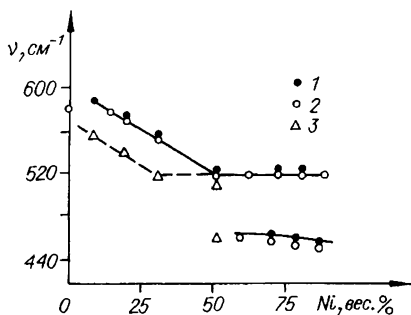
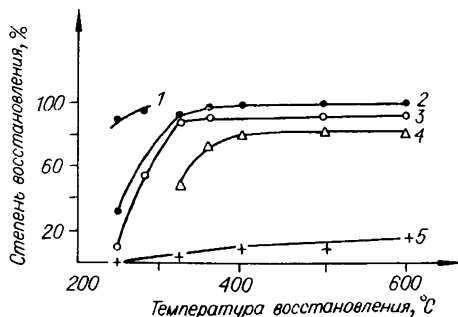


Рис. 3.3. Положения максимумов полос поглощения в зависимости от состава образцов и температуры прокаливания в азоте [3].

Температура, °C: 1 — 330; 2 — 500; 3 — 330 (осажден аммиаком).

Рис. 3.4. Влияние температуры на степень восстановления образцов [3]. 1 — NiO; отношение Ni/Cr; 2 — 7,3; 3 — 2; 4 — 0,3 (осажден аммиаком); 5 — 0,3 (осажден содой и содержит 4,5% Na).



рентгеноаморфен, и только после прокаливания при 600°C обнаруживаются размытые дифракционные линии, свидетельствующие о наличии фазы Cr_2O_3 . Образец, содержащий 50% NiO и прокаленный в азоте при 330°C, также показывает размытые дифракционные линии. После прокаливания при 500°C рентгенограмма становится более отчетливой, но в образце обнаруживается только фаза NiO .

В ИК-спектрах катализаторов с отношением $\text{Ni/Cr} < 1,3$, прокаленных в токе азота при 330 и 500°C, наблюдается одна широкая полоса поглощения (рис. 3.2, а, спектр 1). Положение этой полосы зависит от состава образцов: с увеличением содержания никеля полоса смещается в длинноволновую область (рис. 3.3). Так как в образцах, осажденных содой, при содержании никеля ниже 50 вес. % (отношение $\text{Ni/Cr} < 1,3$) имеется значительное количество натрия, то для сравнения были сняты спектры образцов, осажденных аммиаком. Оказалось, что в отсутствие натрия смещение этой полосы наблюдается только до отношения $\text{Ni/Cr} = 0,5$ (см. рис. 3.3).

В спектрах образцов с более высоким отношением Ni/Cr наблюдается вторая полоса поглощения (см. рис. 3.2, б, спектр 1), близкая по положению соответствующей полосе в спектре закиси никеля, полученной в этих условиях (440 cm^{-1}). С увеличением содержания никеля происходит относительное уменьшение интенсивности коротковолновой полосы и увеличение интенсивности длинноволновой полосы. При этом положение первой из них в спектре практически постоянно, вторая полоса с увеличением содержания никеля в образцах незначительно смещается в длинноволновую область (см. рис. 3.3).

Увеличение температуры прокаливания в токе азота до 600—700°C приводит к образованию шпинели NiCr_2O_4 (525, 610 cm^{-1}) (см. рис. 3.2, а, спектр 2). Кроме того, в катализаторах с отношением $\text{Ni/Cr} > 0,5$ наблюдается полоса закиси никеля (450 cm^{-1}) (см. рис. 3.2, б, спектр 2), а в образцах с избытком хрома — полоса окиси хрома.

Непрерывное смещение полосы поглощения в области 580—520 cm^{-1} при изменении состава образцов до определенного содержания никеля указывает на образование соединения переменного состава. По-видимому,

с увеличением содержания никеля в катализаторах атомы хрома в соответствующем гидратированном соединении окиси хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) постепенно замещаются никелем. Аналогичное явление характерно для ряда соединений хрома, полученных совместным осаждением. Наличие одной полосы поглощения в длинноволновой области спектров и ее положение дают основание предполагать, что в подобных соединениях атомы металла находятся в одном и том же октаэдрическом кислородном окружении. При достаточно высоких температурах прокаливания эти соединения разрушаются с образованием шпинели и окисла металла.

Нагревание в токе водорода обуславливает более или менее полное разложение бинарного соединения с образованием металлического никеля. Степень восстановления никеля зависит от химического состава и температуры (рис. 3.4). При 250°C закись никеля, полученная в условиях работы [3], в течение 10 ч восстанавливается на 90%. Образцы, содержащие 85 вес.% никеля, при этой температуре восстанавливаются всего на 34%, а содержащие 70 вес.% никеля — на 11%. При повышении температуры до 350°C степень восстановления (α) образцов с отношением $\text{Ni/Cr} > 0,3$ составляет 70—90%. Образцы с меньшим отношением Ni/Cr практически не восстанавливаются даже при повышении температуры до 600°C .

В образцах с низким содержанием никеля в довольно значительных количествах присутствует натрий (см. рис. 3.1), который также может оказывать влияние на степень восстановления никеля. Для выяснения причин низкой восстанавливаемости образцов с отношением $\text{Ni/Cr} < 0,5$ был приготовлен образец, осажденный аммиаком и потому не содержащий существенных количеств натрия. Как видно из рис. 3.4, при прочих равных условиях степень восстановления этого образца значительно выше, чем степень восстановления образца такого же состава, осажденного содой и содержащего 4,5% Na. Это показывает, что степень восстановления катализатора зависит от отношения Ni/Cr и наличия натрия в катализаторе.

После восстановления при 325 и 360°C рентгенофазовое исследование показало присутствие только металлического никеля. Восстановление при 500 и 600°C дает

уже более четкую дифракционную картину: в образце кроме металлического никеля появляется фаза $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Длинноволновая полоса поглощения II в ИК-спектрах образцов с соотношением $\text{Ni/Cr} > 1$ после восстановления исчезает (см. рис. 3.2, б, спектр 3). Коротковолновая полоса поглощения в этих спектрах, так же как в спектрах катализаторов с отношением $\text{Ni/Cr} < 1$, смещается в коротковолновую область (см. рис. 3.2 и 3.3). Величина смещения при данной температуре возрастает с увеличением содержания никеля в образце. С повышением температуры восстановления до 500° в спектрах появляются полосы окиси хрома ($305, 410, 440, 560, 630 \text{ см}^{-1}$). Это говорит о том, что прокаливание в токе водорода облегчает перестройку кислородного каркаса образцов.

Изложенные выше результаты исследований никель-хромовой системы, полученные различными авторами, показывают, что физико-химические свойства бинарной никель-хромовой системы существенно отличаются от свойств исходных соединений: а) содержание продуктов неполного гидролиза изменяется неаддитивно с изменением соотношения между компонентами; б) ИК-спектры образцов не совпадают со спектрами индивидуальных компонентов; кроме того, положение линий зависит от состава: по мере увеличения содержания никеля коротковолновая полоса смещается в область больших длин волн; в) все образцы, прокаленные при температурах ниже 500° , рентгеноаморфны, в то время как NiO кристаллична уже после прокаливания при 300° ; после прокаливания при более высоких температурах бинарные образцы показывают картину хромита никеля; г) восстанавливаемость смешанных образцов значительно ниже, чем чистой NiO .

Это указывает на то, что в процессе приготовления между компонентами происходит взаимодействие с образованием твердых растворов или химических соединений постоянного или переменного состава.

Система $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$. В связи с большим научным и практическим значением система $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$ изучалась многими авторами. Ниже излагаются результаты лишь наиболее систематических исследований.

Состав непрокаленных образцов. В 1946 г. Миллиген с соавт. [8—10] показали, что осадки,

полученные взаимодействием растворов аммиака и солей Ni или Al, имеют рентгенограммы соответствующих гидроокисей. В противоположность этому осадки, образующиеся из смешанных растворов нитратов никеля и алюминия и ряда других, рентгеноаморфны. Это было объяснено увеличением дисперсности гидроокисей вследствие взаимной защиты от кристаллизации. В более позднем подробном исследовании [11] показано, что отсутствие аддитивности свойств бинарных систем не ограничивается торможением скорости кристаллизации, а имеет более глубокий характер. Было сделано предположение, что при соосаждении гидроокисей Ni и Al между компонентами осадка происходит взаимодействие, в результате которого образуется гидроалюминат никеля. Рентгенографическим методом взаимодействие между гидроокисями установлено также в работе Чалого [12], где показано, что соосаждение никеля с гидроокисью алюминия происходит вследствие образования твердого раствора $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в гидраргиллите. Исследование методом ИК-спектроскопии бинарных гидроокисей, полученных осаждением аммиаком, позволило Рубинштейну и сотр. [13] также сделать заключение, что в процессе осаждения между компонентами происходит взаимодействие, в результате которого образуется гидроалюминат никеля.

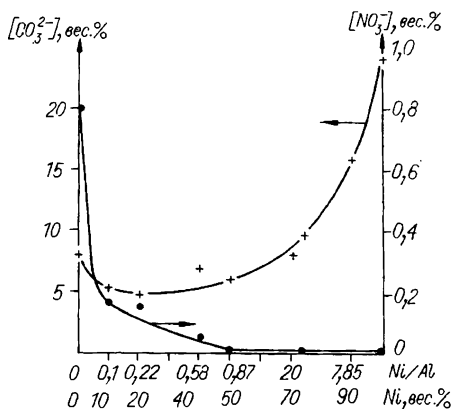


Рис. 3.5. Содержание CO_3^{2-} и NO_3^- в никель-алюминиевых катализаторах с различным содержанием никеля, высушенных при 110°C [14].

ИК-спектры последнего характеризуются наличием молекулярной воды и появлением полосы поглощения 810 см^{-1} , приписываемой колебаниям связи Al—O с координацией иона Al между 6 и 4.

Взаимодействие компонентов бинарной системы на стадии соосаждения имеет место не только при осаждении аммиаком, но и при осаждении содой. В работе [14] изучено влияние соотношения между компонентами и температуры прокаливания на химический и фазовый состав, а также восстанавливаемость системы $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$, полученной совместным осаждением.

Исследование химического состава непрокаленных образцов показало, что образцы, не подвергавшиеся обработке при температуре выше 110° , в зависимости от отношения Ni/Al содержат более или менее значительные количества примесей CO_3^{2-} , NO_3^- и Na^+ . Это свидетельствует об образовании основных карбонатов и трудногидролизующихся алюминатов¹. Как видно из рис. 3.5, по мере увеличения отношения Ni/Al содержание NO_3^- резко снижается, содержание CO_3^{2-} проходит через минимум при отношении Ni/Al , близком к эквимольному. В процессе старения содержание карбонатов в осадке уменьшается. Так, в свежем осадке гидрокарбоната алюминия найдено 16% CO_3^{2-} после 1,5 ч старения в маточном растворе при 75°C содержание CO_3^{2-} уменьшается до 7—8, а через 6 ч — до 2,0%. Это указывает на протекание процесса гидролиза основных карбонатов. При всех отношениях Ni/Al содержание CO_3^{2-} в образцах ниже аддитивного. На основании этого можно предположить, что при осаждении происходит образование смешанного осадка, основность которого при содержании никеля, равном 10—50 вес.%, выше аддитивной. С увеличением отношения Ni/Al до $\geq 0,87$ (50% Ni) содержание CO_3^{2-} резко возрастает, т. е. основность осадка понижается. Возможно, что в этом случае наряду со смешанным основным карбонатом никеля и алюминия частично образуется основной карбонат никеля. Содержание натрия в осадке незначительно ($< 0,02\%$) и не зависит от отношения Ni/Al . Следова-

¹ На рис. 3.5 и далее в тексте количество этих соединений приведено в пересчете на CO_3^{2-} , NO_3^- и Na^+ соответственно.

тельно, никель-алюминиевой системе не свойственно образование с карбонатом натрия соединения типа двойных солей, которые легко образуются в никель-хромовой системе [3].

Определить фазовый состав высушенных образцов рентгеновским методом было трудно вследствие сильного размытия дифракционных максимумов. В образцах, содержащих 20, 40, 50 вес.% никеля, наблюдаются линии с $d=2,44$ и $1,47$ Å, которые нельзя отнести к исходным соединениям.

В ИК-спектрах высушенных катализаторов не наблюдалось полос поглощения, характерных для каких-либо никель-алюминиевых соединений. Полосы гидроокиси или основного карбоната никеля в спектрах также отсутствуют. У образцов, содержащих до 70 вес.% никеля, в области деформационных колебаний гидроксильных групп наблюдаются полосы поглощения 975 и 1020 см^{-1} , характерные для тригидрата алюминия [15]. При содержании никеля 70 вес.% и более полосы тригидрата алюминия отсутствуют. В спектрах всех никель-алюминиевых катализаторов в области 1300—1500 см^{-1} наблюдаются интенсивные полосы NO_3^- и CO_3^{2-} [16]. С увеличением содержания никеля интенсивность этих полос возрастает. Однако, несмотря на отсутствие прямых доказательств наличия никель-алюминиевого соединения в высушенных катализаторах, хотя бы частичное его образование при осаждении возможно. На это указывает ряд фактов: отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения исходного соединения никеля во всех образцах и полос свободной гидроокиси алюминия в ИК-спектрах образцов, содержащих 70 вес.% и более никеля; отклонение от аддитивного содержания CO_3^{2-} в смешанных образцах; наличие на рентгенограммах линий, которые нельзя отнести к исходным соединениям.

Взаимодействие между компонентами осадка, полученного осаждением содой, установлено также в работе Злобиной и сотр. [17]. В осадке с отношением $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 0,53/0,47, высушенном при 110°, авторы нашли фазу гидроалюмината никеля и небольшие количества байерита.

Фазовый состав системы $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания. Сведения о фазовом составе системы $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ противоречивы. Например, в работе [8]

показано, что образцы, содержащие от 20 до 50 мол. % Al_2O_3 , прокаленные при 500°C , рентгеноаморфны, а образцы, содержащие менее 20 и более 50 мол. % Al_2O_3 , дают дифракционную картину только NiO или только Al_2O_3 соответственно. При прокаливании на воздухе при 700°C в образцах с эквимоллярным отношением NiO к Al_2O_3 образуется шпинель, дающая твердые растворы как с NiO , так и с Al_2O_3 . Позднее Рубинштейн с сотр. опубликовали серию работ [18—21], в которых исследовался фазовый состав окисных никель-алюминиевых образцов, полученных осаждением аммиаком. Рентгенофазовое исследование показало: образцы, содержащие менее 51 мол. % NiO , однофазны и представляют собой твердый раствор NiAl_2O_4 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, параметр кристаллической решетки которого меняется от $7,83\text{—}7,85 \text{ \AA}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до $8,00\text{—}8,03 \text{ \AA}$ для образцов, содержащих 51 мол. % NiO . При большем содержании никеля появляется фаза NiO , что соответствует завершению образования шпинели NiAl_2O_4 . Авторы считают, что, поскольку фаза NiO появляется при неискаженном параметре решетки шпинели, NiO не растворяется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или растворяется очень мало. Катализаторы, прокаленные в воздухе при 350°C , показывают только фазу NiO ; Al_2O_3 и NiAl_2O_4 в них не обнаружены. По мнению авторов, эти соединения находятся в рентгеноаморфном состоянии. После прокалывания при 800°C все образцы содержат в кристаллической форме не только NiO , но и никель-алюминиевую шпинель.

Фазовый состав прокаленных образцов, полученных осаждением содой, изучен в работах [14, 22]. Для исследования пользовались методами спектроскопии и усовершенствованным рентгенофазовым.

ИК-спектры образцов, содержащих до 70 % никеля и прокаленных в азоте при 330 и 500°C , аналогичны спектру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: наблюдаются две широкие полосы поглощения в области $450\text{—}600$ и 800 см^{-1} . По мере увеличения содержания никеля до 70 вес. % происходит непрерывное смещение низкочастотной полосы поглощения I (рис. 3.6), которое можно объяснить замещением шестикординированных атомов алюминия в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ атомами никеля. В спектрах катализаторов, содержащих 70 вес. % никеля и более (отношение $\text{Ni}/\text{Al} \geq 2$), появляется полоса поглощения II, которая

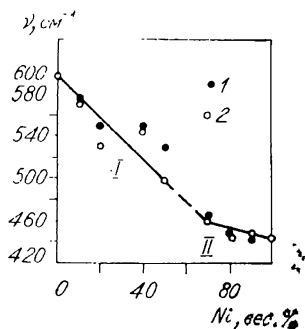


Рис. 3.6. Положения максимумов полос поглощения в системе NiO — Al₂O₃ в зависимости от содержания Ni [14].

Температура прокаливания, °C:
1 — 330; 2 — 500.

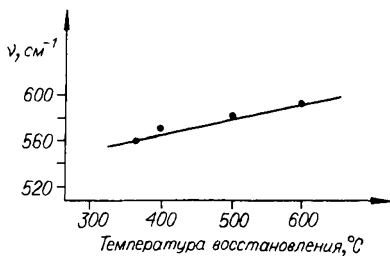


Рис. 3.7. Положения максимумов полосы I в зависимости от температуры восстановления [14].

близка к полосе в спектре закиси никеля (440 см⁻¹). Изменения максимума полосы поглощения I в спектрах этих образцов определить трудно из-за наложения интенсивной полосы закиси никеля. При восстановлении никель-алюминиевых катализаторов спектр в целом сохраняется, т. е. катализатор имеет устойчивую структуру. Низкочастотная полоса I смещается в коротковолновую область. При увеличении температуры восстановления смещение возрастает (рис. 3.7), что объясняется уменьшением содержания никеля.

Исследование электронных спектров также показало, что Ni²⁺ в составе никель-алюминиевого соединения имеет октаэдрическую координацию [14].

На дифрактограммах, снятых с использованием отфильтрованного (Ni-фильтр) Си-излучения, образцы, содержащие 40, 50 и 70 вес. % никеля и прокаленные при 330°, имеют довольно размытые линии с $d=2,46$; 2,07 и 1,43 Å. Малая интенсивность этих линий не позволяет четко идентифицировать фазы. Использование монохроматического Мо-излучения позволило получить более отчетливую дифракционную картину. В образце, содержащем 10 вес. % никеля, имеется фаза γ -Al₂O₃ и присутствуют слабые линии, которые можно отнести к никель-алюминиевой шпинели. Начиная с содержания никеля 20 вес. % и выше, на рентгенограммах наблюдаются линии, близкие по положению к NiO, и линии шпинелеподобной фазы с параметром решетки $a_0=8,05$.

Вышеназванные методы не давали однозначного ответа на вопрос о фазовом составе окисной никель-алюминиевой системы, поэтому дополнительно было определено радиальное распределение атомов [22]. Результаты показали, что для всех образцов, прокаленных при 330°, отношение Ni/Al в шпинельной фазе ниже стехиометрического и возрастает с увеличением содержания никеля в катализаторе. Так, с повышением отношения Ni/Al в образцах от 0,2 до 2 отношение Ni/Al в шпинели увеличивается от 0,11 до 0,32. При повышении температуры прокаливания отношение Ni/Al в шпинели возрастает: образец с Ni/Al=0,51 после прокаливания при 900° показывает картину стехиометрической шпинели обращенного типа. Авторы [22] считают, что при низких температурах в решетке шпинели только часть всех катионных позиций может быть занята ионами Ni²⁺. Для приближения к стехиометрии необходимо повышение температуры прокаливания или значительный избыток никеля в исходном образце. «Переходная структура, образующаяся при прокаливании основных карбонатов никеля и алюминия при 330°, может быть представлена как твердый раствор NiO в γ -Al₂O₃, в котором проявляются структурные элементы шпинели, или как дефектная шпинель» [22]. Кроме того, в образцах, содержащих 20 вес. % Ni и более, появляется вторая фаза, представляющая собой твердый раствор на основе NiO. При содержании Ni в образце, равном 80—95%, на рентгенограммах наблюдается только фаза NiO с измененным параметром решетки.

Таким образом, благодаря широкому использованию современных физических методов удалось показать, что система NiO—Al₂O₃ в широком интервале отношений Ni/Al является двухфазной и состоит из нестехиометрической шпинели (твердого раствора NiO в γ -Al₂O₃) и твердого раствора на основе NiO. В зависимости от отношения Ni/Al состав отдельных фаз и соотношение между ними могут изменяться в широких пределах.

При термической обработке в токе водорода образовавшиеся никель-алюминиевые соединения в большей или меньшей степени восстанавливаются, образуя фазу металлического никеля. Степень восстановления зависит от температуры и состава катализатора. С повышением температуры и отношения Ni/Al степень восстановления

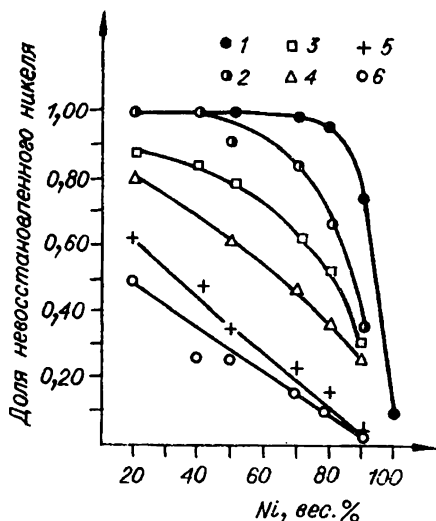


Рис. 3.8. Влияние содержания никеля в образцах на долю невосстановленного никеля, остающегося в катализаторах после обработки H_2 при различных температурах [14].

Температура, °C: 1 — 250; 2 — 325; 3 — 360; 4 — 400; 5 — 500; 6 — 600.

возрастает. Как видно из рис. 3.8 и табл. 3.1, при 250°C чистая закись никеля восстанавливается на 90%. Введение в NiO всего 5 вес. % Al_2O_3 ($Ni/Al=16,5$) снижает степень восстановления в большей мере, чем следовало бы ожидать из аддитивного изменения степени восстановления. При увеличении содержания Al_2O_3 до 10 вес.%, когда на рентгенограммах по-прежнему наблюдается только фаза NiO, степень восстановления снижается до 26%. Существенные отклонения от аддитивности зафиксированы и для образца, содержащего 80% Ni, у которого согласно рентгеновскому анализу около 80% общего количества никеля содержится в виде окристаллизованной фазы NiO. Можно было бы ожидать, что степень восстановления этого образца при 250°C составит около 50%. Однако образец восстанавливается лишь на 4%, а степень восстановления, равная 50%, достигается только при 360°C (см. табл. 3.1). Для объяснения существенного различия между расчет-

Степень восстановления никель-алюминиевых катализаторов при различных температурах, % [14]

| Расчетное содержание Ni, вес. % | Атомное отношение Ni/Al | Степень восстановления при температуре, °C | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 250 | 325 | 360 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| 20 | 0,22 | 0 | 0 | 12 | 19 | 39 | 50 | 74 |
| 40 | 0,58 | 0 | 0 | 15 | 42 | 52 | 73 | 73 |
| 50 | 0,87 | 0 | 9 | 22 | 47 | 64 | 74 | 84 |
| 70 | 2,00 | 2 | 16 | 39 | 54 | 78 | 83 | 92 |
| 80 | 3,44 | 4 | 33 | 48 | 63 | 85 | 85 | 92 |
| 90 | 7,85 | 26 | 65 | 70 | 73 | 99 | 99 | — |
| 95 | 16,5 | 78 | 83 | — | — | — | — | — |
| 100 | | 90 | — | — | — | — | — | — |

Примечание. Температура предварительного прокалывания в азоте 330°C.

ным и экспериментальным значениями степени восстановления можно было бы предположить, что примесь окиси алюминия оказывает чисто механическое препятствие восстановлению NiO. Однако в работе [23] показано, что введение в систему такого же количества ZrO_2 , которая, по литературным данным [24], не взаимодействует с NiO, не повлияло на степень восстановления.

Таким образом, все авторы, исследовавшие фазовый состав системы NiO— Al_2O_3 , установили, что в процессе приготовления между NiO и Al_2O_3 происходит взаимодействие. Мнения относительно состава продуктов реакции между компонентами разошлись: часть авторов находят стехиометрическую никель-алюминиевую шпинель, другие — нестехиометрические соединения или твердые растворы. Причина этих разногласий, по-видимому, заключается в том, что регулярные шпинели образуются только в процессе прокалывания при высоких температурах (700—800°C). При более низких температурах возникают нерегулярные (дефектные) шпинели, характеризующиеся не только несовершенством кристаллической структуры, но и переменным отношением никеля в Al_2O_3 .

Система NiO— SiO_2 . Никель-силикагелевые катализаторы используются для проведения ряда процессов гидрирования, поэтому химический и фазовый состав их окисной формы представляет большой интерес. Структу-

ра этой системы была предметом многочисленных исследований, здесь мы остановимся на наиболее интересных. В 40—50-х гг. было обнаружено, что при осаждении гидроокиси никеля в присутствии кремнезема между компонентами смеси происходит взаимодействие, в результате которого невозстановленные никелевые катализаторы, наряду с аморфными SiO_2 и NiO , содержат также плохо окристаллизованные силикаты никеля. Эти соединения образуют слоистые решетки с хорошей степенью упорядоченности в пределах слоев, но с несовершенным расположением слоев по отношению друг к другу [25]. Наиболее четко окристаллизованные образцы получены гидротермальной обработкой, в этих условиях образуются антигорит (серпентин) и монтмориллонит никеля [26].

Ввиду того, что образцы, получающиеся при совместном осаждении, плохо окристаллизованы и получение четких сведений о структуре осадка затруднительно, в работах [27, 28] их исследовали методами ИК-спектроскопии, термографии и термогравиметрии. Установлено, что в ИК-спектрах осадков отсутствуют полосы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и две из полос SiO_2 . Полоса силикагеля 1100 см^{-1} смещается в область $1040\text{—}1060 \text{ см}^{-1}$, что указывает на понижение степени полимеризации тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, характерное для силикатов [28]. Кроме того, в спектрах осадков появляются новые полосы $670\text{—}675$ и плечо 900 см^{-1} , присущие спектрам гидросиликатов магния и никеля. На этом основании авторы заключили, что в продуктах соосаждения солей никеля и щелочного силиката присутствуют также и гидросиликаты никеля.

На основании изучения спектров ЭПР молекул антрацена, адсорбированных на NiO—SiO_2 катализаторах, Слинкин и сотр. [29] сделали вывод о том, что при малых концентрациях NiO некоторое количество ионов Ni^{2+} входит в тетраэдрические узлы решетки SiO_2 . Образующиеся гидросиликаты никеля термически неустойчивы и при $700\text{—}800^\circ$ распадаются, выделяя свободные окислы. При еще более высоких температурах окислы реагируют с образованием ортосиликата никеля; избыточная SiO_2 кристаллизуется в виде α -кristобаллита.

Исследование никель-силикагелевой системы, проведенное Симоновой [30], показало, что при получении образцов осаждением основного карбоната на силика-

гель с последующей промывкой и сушкой наблюдается связывание осадком существенных количеств ионов натрия. Содержание последних зависит от отношения Ni/SiO_2 , уменьшаясь по мере его роста и изменения характера промывки; при увеличении продолжительности промывки образовавшийся комплекс $\text{Na}_2\text{O—NiO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ гидролизует и натрий переходит в раствор.

Дифрактограммы образцов, содержащих 20 и 40% никеля и прокаленных в азоте при 330° , показывают размытые максимумы с $d=2,59$ и $1,52$, идентичные найденным Куненом и Линсеном [25] и приписанные ими основному силикату никеля. ИК-спектры исследованных образцов характеризовались появлением полосы 665 см^{-1} , отсутствующей в исходных окислах, и сдвигом полосы силикагеля 1090 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям Si—O , в длинноволновую область. Как показано выше, подобные явления наблюдались и другими авторами и были объяснены взаимодействием между компонентами с образованием силикатов никеля. На основании этого, а также сходства спектров высушенных и прокаленных образцов автор делает вывод, что и при осаждении содой имеет место образование соединений между никелем и SiO_2 . Эти соединения образуются уже на стадии осаждения и сушки. При увеличении содержания никеля от 20 до 42% интенсивность полосы 665 см^{-1} возрастает, а полоса 800 см^{-1} , характеризующая наличие силоксановых связей Si—O—Si в силикатном каркасе, исчезает. Это может указывать на то, что при увеличении содержания никеля возрастает и количество образующегося соединения, а размер полимерных фрагментов, содержащих связи Si—O—Si , уменьшается вследствие внедрения Ni^{2+} в структуру SiO_2 , приводящего к деполимеризации. Весьма интересно наблюдаемое при восстановлении уменьшение интенсивности полосы 665 см^{-1} и некоторое смещение полосы 1090 в коротковолновую область. В спектрах образцов, содержащих 42% никеля, появляется также полоса 800 см^{-1} . Это показывает, что при удалении никеля из его соединения происходит частичная реполимеризация остатков $[\text{SiO}_4]$ с образованием силоксановой связи Si—O—Si .

Таким образом, для системы NiO—SiO_2 , так же как и для систем, описанных выше, установлено, что в про-

цессе приготовления бинарной системы между исходными веществами происходит взаимодействие, в результате которого образуются химические соединения переменного состава — гидросиликаты стехиометрического или нестехиометрического состава.

Системы NiO—TiO_2 и NiO—SnO_2 . Система NiO—TiO_2 подробно исследована в ряде работ Рубинштейна с сотр. [31—34] с использованием различных физических методов. Образцы получали совместным осаждением и прокаливанием при 430°C . Сопоставление результатов, полученных методами рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа, ИК-спектроскопии, изучением магнитных и электрических свойств, позволило авторам сделать обоснованные выводы о том, что в процессе соосаждения между гидроокисями происходит взаимодействие, в результате которого образуется гидротитанат никеля, имеющий состав $\text{NiO} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Количество гидротитаната зависит от соотношения между компонентами. После прокаливания при 430° гидротитанат превращается в титанат, который на рентгенограммах показывает аморфную картину. Отсутствие аддитивности фазового состава бинарных смесей наблюдается и для системы NiO—SnO_2 . Как показано в работе Свиридова с сотр. [35], рентгенограммы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ дают четкие линии этой фазы. Образцы, содержащие только 10% гидроокиси олова, рентгеноаморфны. Такая же картина наблюдается и после прокаливания при 400° , когда чистая NiO уже вполне окристаллизована.

Авторы сделали вывод, что в образцах, полученных совместным осаждением, вся NiO и большая часть SnO_2 образуют неупорядоченный продукт, обладающий аморфной структурой и не являющийся простой смесью гидроокисей. Возможно, что в процессе приготовления образуются твердые растворы или станнаты.

1.2. Бинарные системы на основе окиси алюминия

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$. Исследование фазового состава алюмохромовой системы, проведенное Рубинштейном с сотр. [36], показало, что в случае образцов, полученных совместным осаждением аммиаком из азотнокислых солей, между Cr_2O_3 и Al_2O_3 имеет место взаимодействие с образованием твердого раствора. В зависи-

мости от соотношения между Cr_2O_3 и Al_2O_3 система может быть одно- и двухфазной. При введении в Al_2O_3 небольших количеств Cr_2O_3 образуется твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 , сохраняющий шпинельную структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При введении Cr_2O_3 в количестве, превышающем растворимость, возникает вторая фаза твердого раствора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в Cr_2O_3 , обладающая ромбоэдрической структурой. При введении небольших количеств Al_2O_3 в Cr_2O_3 изменения фазового состава вначале не наблюдается: твердый раствор Al_2O_3 и Cr_2O_3 имеет структуру $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, при большем содержании Al_2O_3 образуется двухфазная система. Окись хрома стабилизирует $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: даже после прокаливания при 1000° , когда чистая окись алюминия образует α -форму, твердый раствор сохраняет кристаллическую структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ².

Аналогичная работа проведена в нашей лаборатории Симоновой. Образцы получали совместным осаждением, в качестве осадителя использовали как аммиак, так и соду. Установлено, что ИК-спектры бинарных образцов не содержат полос, характерных для индивидуальных гидроокисей или основных карбонатов. Следовательно, уже в процессе осаждения между компонентами происходит взаимодействие с образованием новых соединений или твердых растворов. Характерной особенностью образцов, полученных осаждением содой, является сложный химический состав, изменяющийся при изменении соотношения между компонентами: образец, не содержащий алюминия, включает значительные количества CO_3^{2-} и Na^+ и, по-видимому, представляет собой двойной комплекс основного углекислого никеля и гидрокарбоната натрия. По мере увеличения количества алюминия содержание обоих компонентов уменьшается, достигая минимума в образцах, состоящих из 10% Cr_2O_3 и 90% Al_2O_3 . В образце, не содержащем хрома, количество примесей CO_3^{2-} и Na^+ снова несколько возрастает. Для всех образцов содержание CO_3^{2-} и Na^+ меньше аддитивного (рис. 3.9). Это указывает на то, что бинарные образцы не являются механической смесью исходных компонентов, а в процессе осаждения между компонентами имеет место взаимодействие, в

² Взаимодействие между компонентами в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ранее установлено в работе Дэвиса и сотр. [37].

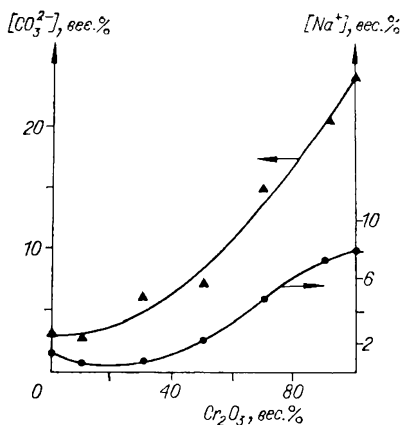


Рис. 3.9. Влияние соотношения компонентов в алюмохромовых образцах на содержание примесей CO_3^{2-} и Na^+

результате которого образуются новые соединения или твердые растворы, состав которых зависит от соотношения между компонентами в исходной смеси.

Система Al_2O_3 — Fe_2O_3 . Исследование образцов с различным соотношением компонентов, полученных совместным осаждением аммиаком из смесей растворов азотнокислых солей, показало, что в процессе приготовления между окислами происходит взаи-

модействие, в результате которого образуются твердые растворы [38, 39]. Растворимость Fe_2O_3 в γ - Al_2O_3 и Al_2O_3 в α - Fe_2O_3 ограничивается содержанием около 10 мол. % компонента, присутствующего в меньшем количестве. Образцы с промежуточным соотношением компонентов, прокаленные при 600 и 750°C, двухфазны: содержат твердые растворы обоих составов; прокаленные при более низких температурах, показывают только одну фазу — твердый раствор Fe_2O_3 в γ - Al_2O_3 . Установлено также, что примесь Fe_2O_3 понижает температуру фазового превращения γ - Al_2O_3 в α -форму: образец, содержащий только 8 мол. % Fe_2O_3 , состоит из α - Al_2O_3 уже после прокаливания при 1000°, в то время как чистая Al_2O_3 сохраняет структуру γ -формы даже при 1100°.

Таким образом, для систем на основе Al_2O_3 также наблюдается взаимодействие между компонентами, в результате образуются твердые растворы Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в γ - Al_2O_3 и Al_2O_3 в α - Cr_2O_3 . Это вызывает изменение устойчивости фазового состава основного компонента. Так, окись хрома повышает температуру фазового превращения γ - Al_2O_3 в α -фазу, а окись железа, напротив, понижает.

1.3. Системы на основе двуокиси кремния

Алюмокремневые³ и кремнемагнезиальные системы, а также некоторые другие бинарные и более сложные системы на базе кремнекислоты являются основой большого ряда катализаторов и носителей для многих важных процессов химической и нефтехимической промышленности. Поэтому изучению их посвящено большое число работ [40—49]. Ниже рассмотрены физико-химические свойства только систем $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ и $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$, для которых имеются систематические исследования.

Одна из основных особенностей изученных систем — резкая неаддитивность физико-химических и каталитических свойств исходных окислов и их смесей. Так, известно, что многие окислы (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 и др.) активностью в реакциях превращений углеводородов не обладают, в то время как бинарные смеси весьма активны. Каталитическая активность бинарных систем обусловлена тем, что они имеют кислотные свойства, аналогичные твердым кислотам. В ряде работ показано, что при изменении соотношения между компонентами активность катализаторов такого рода пропорциональна числу кислотных мест на поверхности и активность одной функциональной группы не зависит от их концентрации на поверхности [50, 52—54]. Поэтому в дальнейшем изложении будет рассмотрено влияние соотношения компонентов не только на фазовый состав и дисперсность, но и на концентрацию кислотных групп на поверхности.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Химическая природа алюмосиликатных катализаторов, определяющая возникновение кислотности, была предметом обсуждения многих авторов. Существуют две различные точки зрения. Согласно одной из них, наиболее четко сформулированной в обстоятельной работе Облада, Милликена и Милса [42], алюмосиликатные катализаторы представляют собой

³ В отечественной литературе катализаторы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ обычно называют «алюмосиликатными», что, строго говоря, не совсем верно, так как собственно «силикатная» структура в них выражена слабо; правильнее называть такие системы «алюмокремневыми». Однако первый термин широко принят, и поэтому в настоящем изложении оба термина применяются на равных правах.

тесную смесь окисей алюминия и кремния. При адсорбции молекул углеводов в точках контактов между окислами возникает индуцированная кислотность, которая и обуславливает каталитическую активность. Согласно другой точке зрения [43—45], кислотные свойства возникают в результате взаимодействия между Al_2O_3 и SiO_2 : трехвалентные атомы алюминия замещают четырехвалентные атомы кремния в тетраэдрах, и на поверхности возникают координационно ненасыщенные места, обуславливающие возникновение кислотности.

В последние годы благодаря широкому использованию спектроскопии для исследования твердого тела удалось получить экспериментальные доказательства справедливости представлений о химической природе алюмосиликатных систем. В работах [28, 47, 48] рентгеновским и ИК-спектроскопическими методами изучены алюмокремневые катализаторы с различным соотношением между компонентами. Рентгенофазовые исследования показали, что катализаторы, содержащие менее 75% Al_2O_3 и прокаленные при температуре не выше 500° , рентгеноаморфны. Образцы с большим содержанием Al_2O_3 или прокаленные при более высоких температурах дают слабые линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более плодотворным оказалось использование метода ИК-спектроскопии. С его помощью установлено, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 в образцах наблюдается смещение полосы 1090 см^{-1} , характерной для колебания связи Si—O в тетраэдре $[\text{SiO}_4]$.

Смещение полосы 1090 см^{-1} указывает на то, что увеличение содержания атомов алюминия в образце обуславливает уменьшение числа связей Si—O—Si в каркасе вследствие внедрения атомов алюминия, замещающих атомы кремния в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ [47, 48]:

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al_2O_3 , вес. % | 0 | 5 | 10 | 25 | 50 | 75 | 90 |
| Частота колебаний, см^{-1} | 1090 | 1085 | 1070 | 1065 | 1060 | 1035 | 1020 |

Таким образом, были подтверждены выдвинутые Вернадским еще в конце прошлого столетия представления, согласно которым алюмосиликаты являются солями комплексных алюмокремневых кислот [49]. Следует, однако, отметить, что по-видимому, в условиях приготовления алюмокремневых катализаторов образования соединений определенного состава не происходит;

при содержаниях Al_2O_3 менее 50% и не слишком высоких температурах прокаливания образуется непрерывный ряд соединений переменного состава.

Наряду с гидросиликатом алюмокремневые катализаторы могут содержать большие или меньшие количества непрореагировавшей окиси алюминия. В обезвоженном состоянии окись алюминия обладает высокой кислотностью, после обработки при 150° в потоке увлажненного азота она способна ионизировать только индикатор с $pK = +1,5$. В таких условиях промышленные алюмокремневые катализаторы, содержащие 3—10% Al_2O_3 , обладают одинаковыми «силой» и числом кислотных центров как в обезвоженном, так и гидратированном состоянии. Это дает возможность отдельного определения числа кислотных центров, принадлежащих алюмосиликату и несвязанной окиси алюминия [50].

Результаты измерений кислотности обезвоженных и гидратированных образцов показали, что алюмокремневые катализаторы обладают высокой кислотностью: почти все исследованные образцы способны ионизировать антрахинон. Исключение составляет образец, содержащий 90% Al_2O_3 ; после гидратации он ионизирует индикатор с $pK = -3$.

На рис. 3.10 представлена зависимость между химическим составом и концентрацией кислотных центров на поверхности алюмокремневых катализаторов, полученных совместным осаждением. При увеличении содержания Al_2O_3 в катализаторах от 0,1 до 1% концентрация кислотных центров на поверхности возрастает пропорционально содержанию Al_2O_3 , при дальнейшем увеличении — замедляется. В интервале 20—75 вес.% Al_2O_3 , что эквивалентно изменению отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 6,6 до 0,5 концентрация кислотных центров остается примерно постоянной, равной ~ 1 мэкв/м². При содержании Al_2O_3 больше 75% концентрация кислотных центров снижается.

Система $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$. Рентгенофазовые исследования показали, что двуокись циркония при $400\text{—}450^\circ$ кристаллизуется в тетрагональной модификации, которая при 500° превращается в моноклинную [51, 52], а силикагель, прокаленный при температурах до 1000° , рентгеноаморфен. Бинарные образцы, полученные совместным осаждением и содержащие до 15% SiO_2 , после прокали-

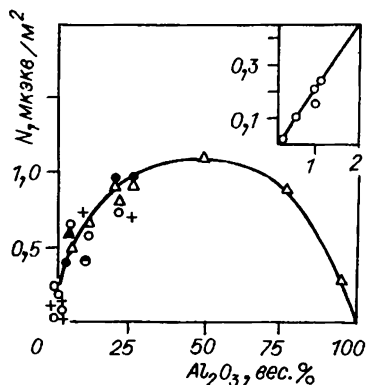


Рис. 3.10. Влияние химического состава образцов на поверхностную концентрацию кислотных групп в алюмокремневых катализаторах [50].

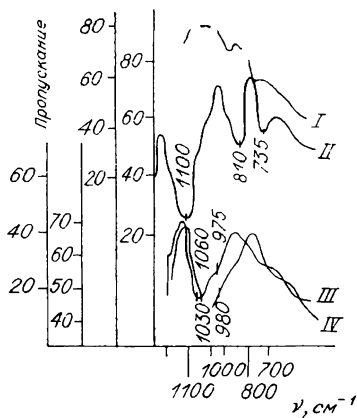


Рис. 3.11. ИК-спектры исходных веществ и смешанных катализаторов [56].

I — SiO_2 ; *II* — ZrO_2 ; *III* — 45% SiO_2 + 55% ZrO_2 ; *IV* — минерал аршиновит получен совместным осаждением.

вания при 500° имеют структуру твердого раствора. При большем содержании SiO_2 кристаллизация затрудняется: образцы эквимольного состава, прокаленные при температурах ниже 800° , рентгеноаморфны; кристаллическая структура появляется после прокаливания при 800 — 850° . После прокаливания при 1000° образцы обладают кристаллической структурой циркона [52].

Инфракрасные спектры механических смесей тонкоизмолотых и прокаленных порошков силикагеля и двуокиси циркония аддитивны, они включают полосы поглощения, характерные как и для кремнекислоты (1170 , 1100 и 810 см^{-1}), так и для двуокиси циркония (735 см^{-1}) (рис. 3.11, кривая *II*). Спектр образца, полученного совместным осаждением (кривая *III*), существенно отличается от спектров исходных веществ: характерные для ZrO_2 (*II*) и SiO_2 (*I*) полосы 735 и 810 см^{-1} исчезают и появляются новые полосы 1060 и 980 см^{-1} . Спектр синтетического образца эквимольного состава сходен со спектром минерала аршиновита (*IV*) [51].

Силикагель и двуокись циркония обладают очень слабой кислотностью: они ионизируют индикатор с $\text{pK} = +4$. Введение в силикагель всего $0,1\%$ ZrO_2 обус-

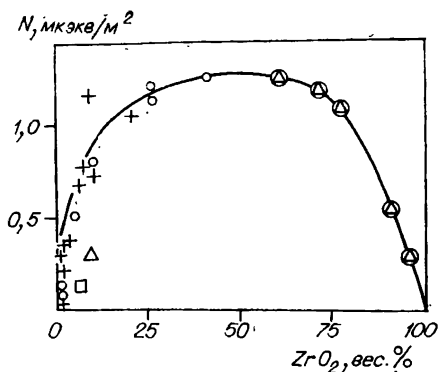


Рис. 3.12. Зависимость концентрации кислотных центров на поверхности кремнециркониевых катализаторов от содержания ZrO_2 в образце [53].

ловливает появление заметной кислотности. Все катализаторы, содержащие более 0,33% ZrO_2 , ионизируют антрахинон ($pK = -8,2$). При содержании ZrO_2 , равном 1 вес.% и ниже, концентрация кислотных мест возрастает пропорционально увеличению содержания ZrO_2 (рис. 3.12). Для образцов, содержащих от 1 до 25 вес. % ZrO_2 , нарастание концентрации кислотных мест происходит медленнее. При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 в катализаторах концентрация кислотных центров проходит через плоский максимум, после чего снижается. В интервале от 14 до 57 мол.% ZrO_2 максимальная концентрация кислотных мест на поверхности составляет 1,3 мкэкв/м² [53].

Система $MgO-SiO_2$. Кремнемагнезиальные катализаторы изучали в работах [54, 55]. Было показано, что образцы, полученные совместным осаждением, обладают слабо выраженной кристаллической структурой: на дебаеграммах наблюдались лишь 3—4 диффузные линии, сходные с линиями талька.

Инфракрасный спектр механической смеси магнезия и силикагеля аддитивен: в нем наблюдаются полосы как MgO , так и SiO_2 . Спектры образцов, содержащих до 18 ат.% Mg , имеют полосу поглощения 800 см^{-1} , которая характеризует несвязанную SiO_2 . В спектрах катализаторов, содержащих больше 18 ат.% Mg , присутству-

ет полоса поглощения свободной окиси магния (1450 см^{-1}).

Наиболее характерны в спектрах катализаторов полосы поглощения 665 см^{-1} и в области $1010\text{—}1090\text{ см}^{-1}$. Положение полосы 1090 см^{-1} , характеризующей антисимметричные валентные колебания Si—O в каркасе $[\text{SiO}_4]$, зависит от химического состава катализатора. При увеличении содержания магния максимум поглощения смещается в длинноволновую область, что указывает на деполимеризацию силикатного каркаса и, по-видимому, обусловлено постепенным замещением атомов кремния атомами магния в четверной координации [54]:

| | | | | | | | |
|------------------------------------|---|-----|-----|------|------|------|------|
| MgO, вес. % | 0 | 3,0 | 6,0 | 12,0 | 18,0 | 12,2 | 43,3 |
| Сдвиг полосы 1090 см^{-1} | 0 | 5 | 15 | 50 | 50 | 65 | 80 |

Интенсивность полосы 665 см^{-1} зависит от состава и условий приготовления катализаторов: у образца, не подвергавшегося старению, интенсивность ее невелика, при увеличении продолжительности старения интенсивность возрастает (рис. 3.13). Химический анализ показывает, что образцы, не подвергавшиеся старению, содержат непрореагировавшую окись магния. Для катализаторов различного состава, подвергавшихся старению при $70\text{—}80^\circ$ в течение 24 ч, с увеличением содержания MgO интенсивность полосы 665 см^{-1} вначале возрастает, достигая максимума при $20\text{—}30\%$ MgO, а затем снижается (рис. 3.14, кривая 2). Термическая обработка не оказывает влияния на интенсивность полосы 665 см^{-1} : спектр образца, высушенного при 110° , не отличается от спектра образцов, прокаленных при 500 и 650° . После прокаливания при 1000° появляются линии клиноэнстатита и форстерита. Эти результаты можно объяснить тем, что появление полосы 665 см^{-1} обусловлено замещением атомов кремния в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ атомами магния с образованием тетраэдров $[\text{MgO}_4]$.

Измерения силы кислотных групп показали, что катализаторы, содержащие менее 3 вес. % Mg, обладают очень слабой кислотностью: ионизируют индикатор с $\text{pK} = +1,5$. Образцы, содержащие больше 3 вес. % Mg, являются катализаторами средней силы: они способны ионизировать индикатор с $\text{pK} = -3$.

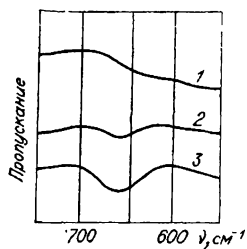


Рис. 3.13. Влияние продолжительности старения на спектры поглощения кремнемагnezиальных образцов, содержащих 12 ат. % Mg [54].
1 — без старения; 2 — старение в течение 10 ч; 3 — старение в течение 24 ч.

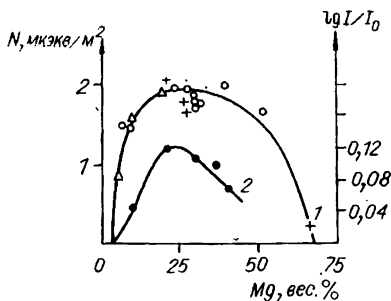


Рис. 3.14. Влияние химического состава кремнемагnezиальных катализаторов на концентрацию кислотных центров (1) и интенсивность полосы поглощения 665 см^{-1} (2) [54].

На рис. 3.14 (кривая 1) изображена зависимость концентрации кислотных мест от содержания магния для образцов, подвергавшихся старению в течение 24 ч. Видно, что при увеличении содержания магния концентрация кислотных центров проходит через пологий максимум в области 12—25 вес. % Mg, т. е. примерно в той же области, что и кривая 2, характеризующая изменение интенсивности полосы 665 см^{-1} .

Таким образом, в процессе приготовления систем на основе SiO_2 между компонентами также происходит взаимодействие, в результате которого образуются химические соединения переменного состава. Характерной особенностью этих систем являются кислотные свойства поверхности, обусловленные замещением атомов кремния в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ на атомы металлов с образованием групп, в которых атом металла находится в пониженной координации.

1.4. Системы на основе окислов сурьмы

В связи с широким применением систем на основе окислов сурьмы в качестве катализаторов для получения различных продуктов парциального окисления углеводородов в работах [56—58] было подробно исследо-

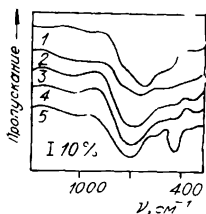


Рис. 3.15. ИК-спектры образцов в системе Sb_2O_3 — Sb_2O_5 [56].

Образцы до старения с содержанием Sb_2O_3 , %: 1 — 90; 2 — 60; 3 — 30. Образец с содержанием 30% Sb_2O_3 после старения, ч: 4 — 12; 5 — 24.

вано влияние состава бинарных систем на основе Sb_2O_5 на их дисперсность и физико-химические свойства.

Система Sb_2O_5 — Sb_2O_3 . В работе [56] исследовали влияние соотношения между компонентами и продолжительности старения на фазовый состав, величину поверхности и дисперсность смешанных образцов, полученных совместным осаждением аммиаком из раствора смеси хлоридов трех- и пятивалентной сурьмы.

Рентгенофазовый анализ показал, что чистые окислы имеют кристаллическую структуру, а смешанные — рентгеноаморфны. При старении свежих осадков, содержащих 55% Sb_2O_5 , на рентгенограммах появляется кристаллическая фаза пятиоксида сурьмы. ИК-спектры образцов, содержащих от 10 до 55% Sb_2O_5 , отличаются от спектров чистых окислов (рис. 3.15, табл. 3.2); это указывает на образование нового химического соединения. С увеличением содержания пятивалентной сурьмы наблюдается смещение наиболее интенсивной полосы поглощения в спектрах от 620 до 650 см^{-1} , которое может указывать на образование соединения переменного состава или твердого раствора замещения. Полоса 1000 см^{-1} свидетельствует о том, что это соединение содержит в своей структуре гидроксильные группы. В спектрах образцов, содержащих более 55% Sb_2O_5 , имеются полосы, принадлежащие оксигидрату Sb_2O_5 . При старении спектры образцов с 10—55% Sb_2O_5 не изменяются, тогда как спектры образцов с большим содержанием Sb_2O_5 показывают разложение соединения и увеличение интенсивности полос поглощения Sb_2O_5 . В ИК-спектре образца А, содержащего 40% Sb_2O_5 , полосы, указывающие на присутствие гидроксильных групп, исчезают уже после прокаливании при 300°C, а после 500° происходит разрушение аморфного соединения с образованием Sb_2O_4 , устойчивой при более высокой температуре. Образец Б после прокаливании при 750°C представляет смесь Sb_6O_{13} и Sb_2O_4 , а при более высоких температурах только Sb_2O_4 [57].

Частоты (см^{-1}) и интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах непрокаленных образцов окислов сурьмы [56]

| Sb_2O_3 осажд. | $\text{Sb}_2\text{O}_3 +$ $+\text{SbOCl}$ | Sb_2O_3 осажд. | 40% $\text{Sb}_2\text{O}_3 +$ $+60\% \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{A})$ | 70% $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 30\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ (Б) | |
|-----------------------------------|--|--------------------------------|--|---|------------------|
| | | | | без старе- ния | старение 24 ч |
| — | 290 сл. | — | — | — | — |
| 335 ср. | 310 сл. | 330 сл. | 315 сл. | 330 сл. | 340 сл. |
| 445 с. | 380 сл. | 445 с. | — | 450 ср. | 430 с. |
| 550 с. | 495 с. | 590 с. сл. | 520 ср. | 540 ср. | 560 сл. |
| 580 ср. | 600 ср. | — | 640 с. | 650 с. | — |
| 685 ср. | 725 сл. | 750 с. | — | 730 с. | 730 с. |
| | 840 ср. | 1050 сл. ш. | 1050 сл. ш. | 1050 сл. ш. | 1050 сл. ш. |
| | | 1400 ср. | 1420 сл. | 1400 ср. | 1400 ср. |
| | | 1640 сл. | 1630 с. сл. | 1640 сл. | 1640 сл. |
| | | 3010 ср. | 3030 ср. | 3020 ср. | 3010 ср. |
| | | 3140 ср. | 3180 ср. | 3160 ср. | 3160 ср. |
| | | 3400 ср. | 3400 ср. | 3400 ср. | 3400 ср. |

Таким образом, рентгеноаморфное соединение переменного состава, образующееся в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$, после прокаливании при 300°C дегидратируется, а при 500°C превращается в четырехокись. Фазовый состав образцов, содержащих значительный избыток пятиокиси сурьмы аналогичен фазовому составу чистой пятиокиси сурьмы.

Системы $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{—Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$). Изменение фазового состава и дисперсности от соотношения компонентов наиболее подробно изучено для систем, полученных совместным осаждением аммиаком из смеси растворов солей Sb^{5+} и Me^{3+} [58]. Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы в области температур $110\text{—}500^\circ\text{C}$ рентгеноаморфны. После прокаливании при 750°C на рентгенограммах появляются линии, не принадлежащие исходным окислам. С повышением температуры прокаливании содержание кристалли-

ческой фазы возрастает:

| | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|------|
| Температура прокаливания, °C | 500 | 750 | 950 | 1150 |
| Степень кристаллическости, % | 0 | 40 | 72 | 100 |

Образцы стехиометрического состава после прокаливания при 1250°C представляют собой хорошо окристаллизованные антимонаты.

Спектр высушенного образца не содержит полос, характерных для индивидуальных соединений $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидроокиси железа (рис. 3.16, а). В структуре его по крайней мере часть «воды» находится в виде гидроксильных групп, связанных с атомом сурьмы (полоса около 1000 см^{-1}) и входящих в состав гидратированного соединения типа $\text{FeSbO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спектр образца, прокаленного при 1250°, также отличен от спектров исходных окислов; на основании результатов рентгенофазового анализа его можно приписать антимонату железа. С повышением температуры прокаливания происходит постепенное образование кристаллической фазы нормального антимоната железа. Такая же картина наблюдается и при формировании хром- и алюмосодержащих образцов (см. рис. 3.16, б и в).

Исследование влияния соотношения окислов сурьмы и железа и температуры прокаливания на фазовый состав железосурьмяных образцов (табл. 3.3) показало, что в образцах, содержащих больше 80% Sb_2O_5 , в интервале температур 110—500°C наблюдаются те же фазы, что и в чистой пятиокиси сурьмы. Образцы, содержащие 30—80% Sb_2O_5 , в том же интервале температур рентгеноаморфны. Чистая окись железа при 110—300°C

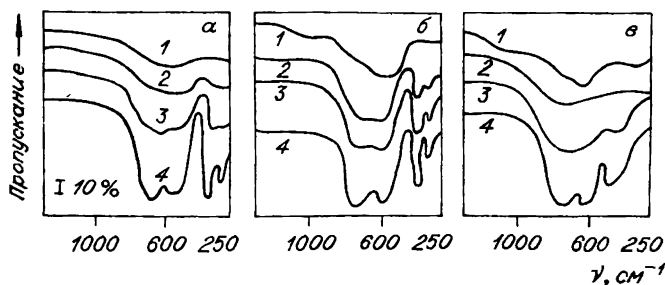


Рис. 3.16. ИК-спектры железо- (а), хром- (б) и алюмосурьмяных (в) образцов, прокаленных при температурах 110 (1), 500 (2), 750 (3) и 1250°C (4) [58].

аморфна; после прокаливания при 500°C на рентгенограммах появляются линии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После прокаливания при 750°C в образцах, содержащих 90 и более мол. % Sb_2O_5 , рентгенографически наблюдаются антимонат железа и Sb_6O_{13} ; в области 80—90% Sb_2O_5 — антимонат, Sb_6O_{13} и Sb_2O_4 ⁴. В образцах, содержащих 60—80% Sb_2O_5 , соединение Sb_6O_{13} уже не наблюдается. Избыточная против стехиометрии сурьма находится в виде Sb_2O_4 . Сопоставление фазового состава бинарных образцов, содержащих 60—90% Sb_2O_5 , с чистым окислом сурьмы показывает, что с увеличением содержания окиси железа наблюдается понижение степени окисления избыточной против стехиометрии окиси сурьмы. После прокаливания при 950° в образцах, содержащих 55 и более мол. % Sb_2O_5 , обнаруживаются только антимонат и четырехокись сурьмы. При температуре выше 1000° Sb_2O_4 испаряется и остается только

⁴ Чистая пятиокись сурьмы в этих условиях переходит в Sb_6O_{13} . По-видимому, присутствие значительных количеств окиси железа ускоряет восстановление Sb_6O_{13} до Sb_2O_4 [57].

Таблица 3.3
Влияние содержания сурьмы и температуры прокаливания на фазовый состав окисных железосурьмяных образцов по результатам рентгенофазового анализа [58]

| Sb_2O_5 , % | Температура прокаливания, °С | | | | | | |
|-----------------------------|---|-------------------------|----------------------------|---|--|--------------------------------|--|
| | 110 | 300 | 500 | 750 | 950 | 1150 | |
| 100 | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Sb_2O_5 | Sb_6O_{13} | Sb_6O_{13} | Sb_2O_4 | Sb_2O_4 | Sb_2O_4 |
| 90 | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Sb_2O_5 | Sb_6O_{13} | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_6\text{O}_{13}$ | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ | FeSbO_4 | FeSbO_4 |
| 90—80 | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Sb_2O_5 | Sb_6O_{13} | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_6\text{O}_{13} + \text{Sb}_2\text{O}_4$ | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ | FeSbO_4 | FeSbO_4 |
| 60—80 | Рентгеноаморфная фаза | | | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ | $\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ | FeSbO_4 | FeSbO_4 |
| 50 | | » | » | FeSbO_4 | FeSbO_4 | FeSbO_4 | FeSbO_4 |
| 30 | | » | » | $\text{FeSbO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeSbO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | FeSbO_4 | $\text{FeSbO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 0 | | » | » | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |

антимонат. Образец стехиометрического состава при температурах 750—1150°C обнаруживает только фазу FeSbO_4 . Образцы с избытком окиси железа в этой области температур двухфазны: содержат антимонат и окись железа.

Аналогичные результаты получены при исследовании образцов с различным соотношением окислов сурьмы и металла методом ИК-спектроскопии. Например, в ИК-спектрах железосурьмяных образцов, прокаленных при 750°, при отношении $\text{Sb/Fe} < 1$ кроме полос, принадлежащих антимонату железа, наблюдаются полосы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (330, 470, 540 см^{-1}); в образцах с отношением $\text{Sb/Fe} > 1$ — полосы Sb_2O_4 и Sb_6O_{13} (360, 440, 740 см^{-1}).

У образцов, содержащих избыток того или иного компонента, практически полное образование антимоната происходит при значительно более низких температурах, чем у образцов стехиометрического состава. Например, после прокаливания при 750°C степень кристалличности антимоната алюминия в образце, содержащем 62% AlSbO_4 и избыток окиси сурьмы, равна 60%, т. е. 95% от теоретически возможного. Степень кристалличности антимоната в образце, содержащем 42% AlSbO_4 и избыток окиси алюминия, равна 40%, т. е. 95,5% от теоретически возможного, в то время как у образцов стехиометрического состава при этой температуре она составляет только 40%. Это показывает, что избыток одного из окислов снижает температуру полной кристаллизации антимоната примерно на 400°C.

1.5. Фазовый состав бинарных систем

Сопоставление результатов исследований фазового состава различных бинарных систем, изложенных в настоящем разделе, позволяет сделать вывод, что во всех рассмотренных случаях физико-химические свойства бинарных систем существенно отличаются от свойств как исходных соединений, так и их механических смесей. Эти отличия заключаются в следующем: а) дебаеграммы показывают исчезновение линий, характерных для исходных веществ; образцы либо рентгеноаморфны, либо дают картину, совершенно отличную от картины исходных веществ; б) в ИК-спектрах появляются новые полосы, характеризующие возникновение новых связей, и исчезают полосы, присущие исходным веществам;

в) изменяется характер термограмм; г) в случае систем на основе SiO_2 исходные вещества кислотными и каталитическими свойствами в реакциях превращения углеводородов не обладают, в то время как катализаторы являются сильными кислотами; д) для систем на основе NiO наряду с изменениями, упомянутыми в пунктах а), б) и в), наблюдается также существенное снижение восстанавливаемости соединений никеля.

Эти факты говорят о том, что изученные бинарные окислы не есть механические смеси окислов, хотя бы и высокодисперсные, как это предполагалось некоторыми исследователями [42]. В процессе приготовления между исходными веществами имеет место взаимодействие, в результате которого образуются новые соединения. Характер этих соединений зависит от природы исходных окислов, соотношения между компонентами и условий приготовления. Так, в разделе об антимонатах было показано, что в образцах, прокаленных при температурах $\geq 750^\circ$, возникает только антимонат, избыток второго компонента образует свободную фазу. Образование стехиометрических соединений никель-алюминиевой и никель-хромовой шпинели обнаружено также при высокотемпературном прокаливании смесей соответствующих гидроокисей, полученных осаждением аммиаком. Для никель-хромовых катализаторов, полученных осаждением как аммиаком, так и углекислым натрием и прокаленных при 330° , было найдено, что образцы, не содержащие никеля, рентгеноаморфны. После прокаливания при 500° появляется фаза $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Положение максимумов на рентгенограммах образцов, прокаленных в азоте при температурах $330\text{--}500^\circ$, указывает на присутствие элементов структуры никель-хромовой шпинели, а непрерывное смещение полосы в ИК-спектрах при изменении отношения Ni/Cr от 0 до 0,5 — на образование никель-хромового соединения переменного состава. Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания никеля атомы хрома постепенно замещаются в соответствующих окси- или карбоксигидратах атомами никеля.

В образцах с отношением $\text{Ni/Cr} > 1$, прокаленных при 330°C , наряду с соединением переменного состава присутствует фаза твердого раствора на основе NiO с изменяющимся параметром решетки. Только после прокаливания в азоте при $600\text{--}700^\circ$ образуются хорошо

окристаллизованные фазы шпинели и избыточного окисла.

По-видимому, такой механизм формирования состава справедлив и для других систем типа $\text{NiO}-\text{Me}_x\text{O}_y$: при увеличении отношения Ni/Me происходит постепенное замещение атомов Me в материнской решетке атомами никеля. Подтверждением представления об образовании соединений переменного состава является также изменение восстанавливаемости при вариации содержания NiO . Это обусловлено изменением средней энергии связи $\text{Me}-\text{O}$ в решетке соединения.

Аналогичным образом свойства соединений, образующихся в системах на основе SiO_2 , не совпадают со свойствами стехиометрических гидросиликатов, например талька или серпентина; скорее можно думать, что синтетические катализаторы включают соединения переменного состава, в которых по крайней мере часть атомов металла замещает атомы кремния в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$, приобретая четвертую координацию. Последнее обуславливает появление кислотных и соответственно каталитических свойств поверхности.

Кроме сказанного, особо следует отметить, что одним из результатов взаимодействия между компонентами является изменение устойчивости фаз: в зависимости от природы вводимого компонента устойчивость исходной фазы может как повышаться, так и понижаться.

Противоречия между результатами, полученными в работах различных авторов, по-видимому, можно объяснить тем, что стехиометрические соединения образуются только в сравнительно узком интервале составов и условий приготовления либо как продукт термического разложения исходного соединения никеля.

На вопрос о том, на какой стадии происходит взаимодействие между компонентами, вероятно, нельзя дать однозначного ответа. Это зависит как от природы компонентов, так и от способа приготовления. У большинства систем, полученных совместным осаждением, даже свежееосажденные гидрогели не имеют структур, характерных для исходных веществ. С повышением температуры прокаливания полосы в ИК-спектрах и на дифрактограммах приобретают большую четкость. Это дает основание думать, что образование соединений может происходить уже на стадии осаждения.

2. ВЕЛИЧИНА ПОВЕРХНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТЬ БИНАРНЫХ ОКИСНЫХ СИСТЕМ

Выше было показано, что у всех рассмотренных систем в процессе приготовления происходит взаимодействие между компонентами с образованием твердых растворов или соединений постоянного или переменного состава. Поэтому естественно было ожидать, что изменение фазового состава системы повлечет за собой и изменение степени ее дисперсности. Рассмотрим работы, посвященные этому вопросу.

Предварительно сделаем некоторые замечания. Известно, что величина поверхности и средний размер частиц пористого тела связаны выражением $S = A/\rho D$, где S — величина поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; A — постоянная, которая в случае частиц сферической или кубической формы равна $6 \cdot 10^4$; ρ — плотность тела, $\text{г}/\text{см}^3$; D — диаметр частиц, Å . Из уравнения следует, что при изменении плотности поверхность тел, состоящих даже из частиц одного и того же размера, будет изменяться обратно пропорционально их плотности. Поэтому для того, чтобы судить об истинных изменениях дисперсности в системе при изменении ее химического состава, необходимо знать плотность исследуемых объектов.

Рассмотрение имеющейся литературы по бинарным окисным системам показывает, что несмотря на многочисленность работ, посвященных изучению этих систем, подавляющее большинство их не имеет систематического характера. Особенно мало сведений об истинной плотности, которая для ряда окислов различается в несколько раз. Поэтому во многих случаях оказывается невозможным судить о размере частиц аморфных или слабоокристаллизованных систем, и, следовательно, нельзя сделать вывод о влиянии состава на дисперсность смешанных окислов⁵.

⁵ Кроме того, на основании материала, изложенного в первом разделе гл. 2, следует иметь в виду, что выявление истинных закономерностей формирования поверхности затрудняется наложением побочных факторов, влияющих на величину поверхности: условий отвода продуктов разложения при прокаливании и т. д. Поэтому опубликованные материалы зачастую недостаточно надежны.

2.1. Системы на основе закиси никеля

Изучению систем на основе NiO посвящено сравнительно много работ. Рассмотрим главным образом те системы, для которых имеются более или менее систематические исследования.

Система NiO — Cr₂O₃. Рубинштейн с сотр. [4, 5] исследовали влияние температуры прокаливания и соотношения между компонентами на величину поверхности бинарных окислов, полученных совместным осаждением аммиаком. После прокаливания при 400° исходные окислы NiO и Cr₂O₃ обладают сравнительно малоразвитой поверхностью — менее 50 м²/г (рис. 3.17 а, кривая 1). При введении в Cr₂O₃ до 10% NiO величина поверхности не изменяется; при большем содержании NiO поверхность возрастает, достигает максимума при ~75% NiO, после чего быстро снижается. Максимальное значение величины поверхности равно ~160 м²/г, т. е. примерно в 3 раза больше, чем у исходных веществ.

В работах [4, 5] плотность изученных систем не определялась. Однако если принять, как это было сделано авторами, что удельный вес исходных компонентов равен табличному для чистых окислов и плотность бинарных образцов аддитивна, то можно рассчитать при-

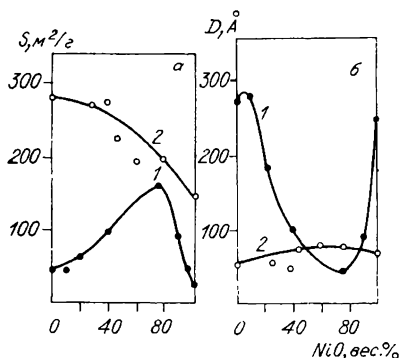


Рис. 3.17. Зависимость величины удельной поверхности (а) и среднего размера частиц (б) от химического состава никель-хромовых образцов, полученных осаждением аммиаком. Температура прокаливания, °С: 1 — 400 [4]; 2 — 330 [61].

близительный размер частиц для всего ряда. Как видно из рис. 3.17 б, кривая 2, при изменении соотношения между NiO и Cr₂O₃ средний размер частиц изменяется почти на порядок; минимальный размер частиц наблюдается у образца, содержащего 75 вес.% NiO.

В противоположность этому Ермоленко и Кутанов [59], исследовавшие эту же систему в интервале концентраций Cr₂O₃ от 0,5 до 100 мол.%, не на-

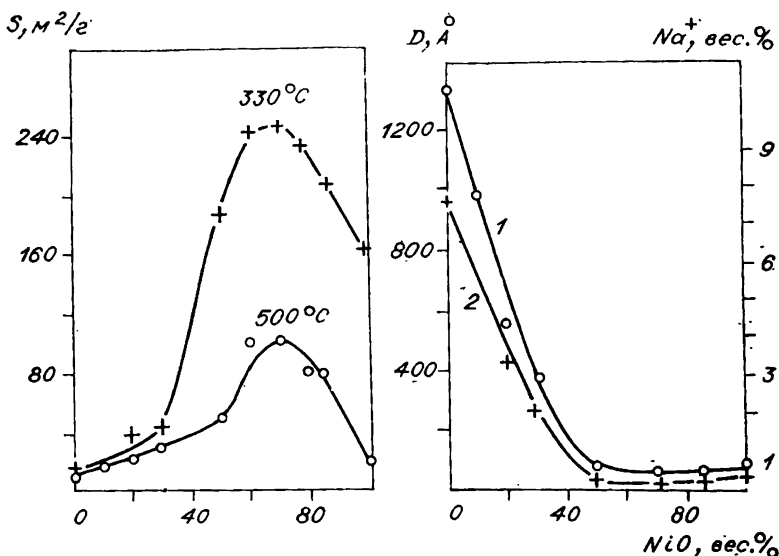


Рис. 3.18. Зависимость величины удельной поверхности, среднего размера частиц при 330°C (1) и содержания натрия (2) от химического состава никель-хромовых образцов, осажденных содой [3].

шли экстремальных значений величины поверхности. По мере увеличения содержания NiO величина поверхности монотонно снижалась от 148 м²/г для образца с содержанием 0,5% Cr₂O₃ до 18 м²/г для чистой окиси хрома.

Влияние соотношения между NiO и Cr₂O₃ на величину поверхности и средний размер частиц в образцах, полученных осаждением аммиаком, было исследовано также в нашей лаборатории Симоновой [61]. Истинный удельный вес для всех образцов был определен экспериментально. Измерения показали, что абсолютные значения величины поверхности образцов, полученных в этой работе, значительно больше, нежели в предыдущей: поверхности Cr₂O₃ и NiO составляют 280 и 150 против 47,5 и 32 м²/г соответственно (см. рис. 3.17, а, кривая 2). Кроме того, и это основное, во всем интервале изменений соотношения между Cr₂O₃ и NiO имеет место монотонное изменение величины поверхности, ни при одном составе экстремальных точек не наблюдается. Так как при переходе от Cr₂O₃ к NiO истинный удельный вес возрастает от 4 до 6, то размер частиц, рассчитанный по адсорбционным данным, приблизительно

постоянен, находится в интервале 55—70 Å, что возможно, лежит в пределах точности измерений (см. рис. 3.17, б, кривая 2). Минимального значения величины частиц не наблюдается.

В случае образцов, полученных осаждением содой, зависимость между величиной поверхности и составом значительно сложнее. «Окись хрома», полученная прокаливанием основного карбоната при 330°C, имеет поверхность всего 13 м²/г. При введении до 30 вес.% никеля поверхность образца, прокаленного при этой же температуре, возрастает до 42 м²/г. Дальнейшее увеличение содержания никеля до 50—85 вес.% приводит к резкому увеличению поверхности до 200—250 м²/г (рис. 3.18). Поверхность закиси никеля после прокаливания при этой температуре равна 160 м²/г. При более высоких содержаниях NiO величина поверхности снижается. Поскольку с изменением соотношения между компонентами удельный вес образцов существенно изменяется, более показательным является сравнение среднего размера частиц. Как видно из рис. 3.18, средний размер частиц окиси хрома составляет около 1350 Å, а закиси никеля — 60 Å. Увеличение содержания никеля в катализаторе вызывает монотонное уменьшение размера частиц. Минимального размера частиц, которого можно было ожидать на основании графика 3.18, не наблюдается.

Сходные зависимости получены также для системы NiO—Cr₂O₃, осажденной углекислым аммонием [61]. В этом случае чистая «окись хрома» обладает сравнительно небольшой поверхностью, которая остается неизменной при увеличении содержания закиси никеля до 30% (рис. 3.19). При дальнейшем увеличении содержания NiO наблюдается резкое увеличение размера поверхности от 80 до 210 м²/г. В области 50—70% NiO величина поверхности остается постоянной, а затем снижается, достигая 150 м²/г для чистой закиси никеля.

Средний размер частиц, рассчитанный по адсорбционным измерениям, для чистой окиси хрома и образца с 20% NiO составляет около 200 Å, в интервале 20—40% NiO резко снижается, достигая величины 70 Å, при дальнейшем увеличении содержания закиси никеля

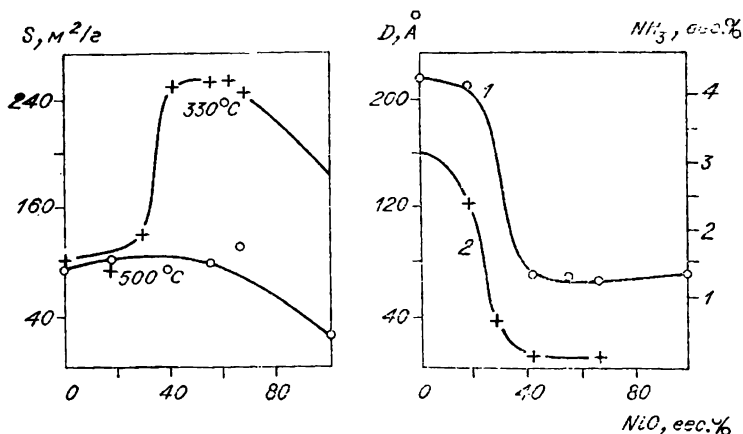


Рис. 3.19. Зависимость величины удельной поверхности, среднего размера частиц при 330°C (1) и содержания аммиака (2) от химического состава никель-хромовых образцов, осажденных углекислым аммонием [61].

вплоть до 100% больше не изменяется. Резкие изменения величины поверхности и размера частиц совпадают с изменением содержания ионов аммония в высушенных осадках (см. рис. 3.19).

Сопоставление изменения дисперсности образцов, полученных осаждением аммиаком, содой и углекислым аммонием, показывает значительные различия: величина поверхности образцов, осажденных первым способом, значительно больше и при увеличении отношения Ni/Cr изменяется монотонно, в то время как в случае карбонатных образцов имеет место максимум величины поверхности. В области 30—50 вес. % NiO наблюдается резкое возрастание ее. При дальнейшем увеличении содержания никеля размер поверхности постепенно уменьшается. Сравнение рис. 3.18 и 3.19 показывает, что средний размер частиц таких образцов изменяется симбатно содержанию в них натрия или аммония. Это обстоятельство позволяет предположить, что малая величина поверхности у образцов с низким отношением Ni/Cr обусловлена включением в их состав значительных количеств натрия или аммония.

Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что наблюдавшиеся в работе [3] максимумы величины

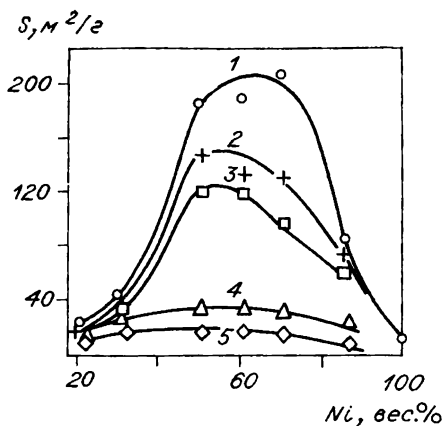


Рис. 3.20. Зависимость величины поверхности от химического состава никель-хромовых образцов, полученных осаждением содой и восстановленных при различных температурах [3].

Температура восстановления, °C: 1 — 325; 2 — 360; 3 — 400; 4 — 500; 5 — 600.

поверхности при изменении соотношения между никелем и хромом в действительности обусловлены не взаимным «защитным действием» окислов, а изменением химического состава: образованием и распадом тройного химического соединения типа основных карбонатов хрома, никеля и щелочного металла — натрия (аммония).

Прокаливание в азоте при 500°C вызывает спекание катализатора (см. рис. 3.19). Уменьшение поверхности образцов, содержащих до 30 вес.% никеля, незначительно. При содержании никеля 50% и выше поверхность катализатора сокращается в 2—2,5 раза. Наиболее резкое снижение поверхности катализатора в интервале 330—500°C наблюдается для высокодисперсных образцов со средним размером частиц около 60 Å; изменение поверхности образцов, состоящих из частиц со средним размером больше 100 Å, незначительно. Это показывает, что термическая устойчивость образцов при прокаливании в азоте зависит от размера частиц исходного материала.

Величина общей поверхности восстановленного катализатора (рис. 3.20) зависит от содержания никеля и температуры восстановления. Так же как и для образцов, прокаленных в атмосфере азота, наблюдается максимум величины общей поверхности при содержании никеля в катализаторе 50—70 вес.%. При содержании никеля выше 70 вес.% поверхность восстановленных катализаторов уменьшается значительно резче, чем у прокаленных в азоте, что может быть обусловлено как значительным увеличением удельного веса за счет возрастания количества металлического никеля, так и более легкой спекаемостью металлического никеля по сравнению с NiO.

С повышением температуры восстановления катализаторов наблюдаются две области очень резкого снижения общей поверхности: при 325—360 и 500°C. В первом случае снижение величины поверхности связано с высокой дисперсностью частиц катализатора. Резкое уменьшение поверхности никель-хромовых катализаторов в интервале температур 400—500°C нельзя объяснить только спеканием металлического никеля. Оно связано с перестройкой кислородного каркаса катализатора при этой температуре, что подтверждается появлением при 500°C на рентгенограммах и в ИК-спектрах линий Cr_2O_3 , которых при более низкой температуре не было. Дальнейшее повышение температуры восстановления до 600°C уже не вызывает резких изменений поверхности, так как фазовых переходов при этой температуре не происходит, а частицы катализатора достаточно велики.

Система NiO—Al₂O₃. Рубинштейн с сотр. [18] исследовали зависимость величины поверхности бинарных окисных никель-алюминиевых катализаторов от их состава и температуры прокаливания. Образцы получали совместным осаждением аммиаком из растворов азотнокислых солей. Было сделано две серии опытов. Результаты определения величины поверхности образцов первой серии представлены на рис. 3.21, кривая 1 (светлые треугольники). Видно, что при введении в Al₂O₃ 10—15 мол. % NiO величина поверхности возрастает от 284 до 310—330 м²/г. При дальнейшем увеличении содержания NiO величина поверхности монотонно снижается. Следует, однако, отметить, что воспроизводимость максимума величины поверхности недостаточна. Как видно

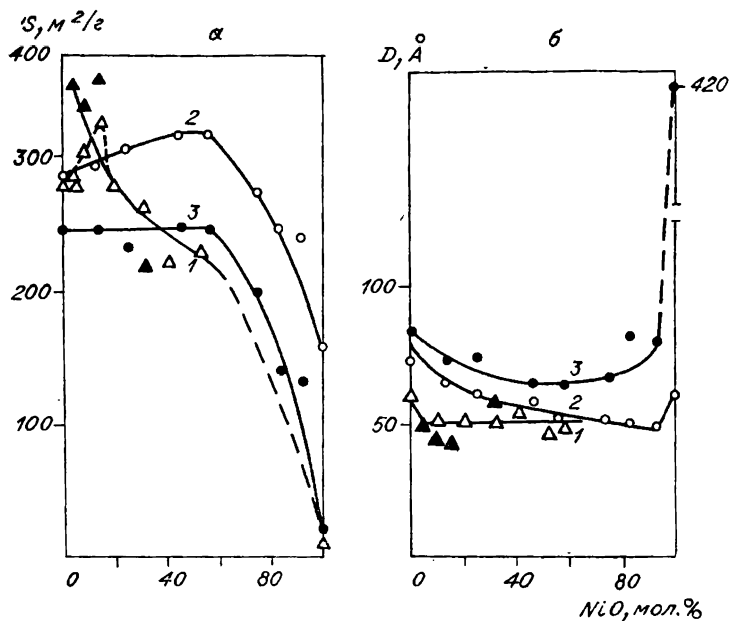


Рис. 3.21. Влияние содержания NiO в окисных никель-алюминевых образцах на величину поверхности (а) и средний размер частиц (б).

Температура прокаливания, °C: 1 — 400 [18]; 2 — 330 [14]; 3 — 500 [14].

из того же рисунка (темные треугольники), образцы, приготовленные повторно, максимума величины поверхности не показали. Отсутствие заметного максимума величины поверхности при изменении соотношения между NiO и Al_2O_3 найдено также в работе [60]. Если принять, что истинный удельный вес Al_2O_3 и NiO составляет 3,4 и 7,45 соответственно и для бинарных систем изменяется аддитивно, то можно рассчитать средний размер частиц. Как показывает рис. 3.21, б, кривая 1, в интервале концентраций NiO от 5 до 59 мол. % минимума величины частиц не наблюдается. По-видимому, в пределах точности определений имеет место постоянство среднего размера частиц, вследствие чего величина поверхности монотонно изменяется от чистой Al_2O_3 до чистой NiO.

Аналогичное исследование было предпринято в работе [14], в которой смесь азотнокислых солей никеля и

алюминия осаждали раствором соды и прокаливали при 330°. Полученные результаты представлены на рис. 3.21, а и б, кривые 2. Как видно, при содержании NiO от 0 до 50% величина поверхности образцов почти постоянна и составляет 290—320 м²/г. При увеличении содержания никеля до 90% величина поверхности снижается до 240—250 м²/г и у образца NiO без носителя составляет 160 м²/г. Однако вследствие одновременного изменения удельного веса характер изменения среднего размера частиц, рассчитанного из величины поверхности, отличается от характера изменения поверхности, а именно: в интервале концентраций 0—40 вес. % NiO наблюдается уменьшение размера частиц от 75 до 50 Å, затем вплоть до 90 вес. % размер частиц остается практически неизменным, равным 50 Å, и только у чистой закиси никеля немного возрастает. Таким образом, в рассматриваемой системе при температуре прокаливания 330°C, когда дисперсность исходных окислов близка и нет еще заметного спекания, существенного изменения дисперсности бинарных образцов не наблюдается. Повышение температуры прокаливания в азоте до 500°C вызывает уменьшение поверхности и увеличение размера частиц, обусловленное спеканием. При этом, если размер частиц окиси алюминия, полученной в указанных условиях, в интервале температур 330—500°C увеличивается примерно на 15%, то размер частиц закиси никеля возрастает более чем в 7 раз. Можно было бы ожидать, что увеличение содержания закиси никеля в катализаторах должно приводить к значительному уменьшению термической устойчивости. Однако, как видно из приведенных данных, в образцах, содержащих от 10 до 80 вес. % NiO, средний размер частиц практически одинаков. Заметное (в 1,6 раза), хотя и незначительное спекание наблюдается только для образцов, содержащих 80—90% NiO.

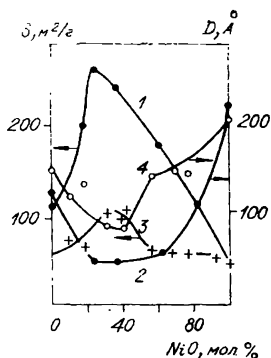


Рис. 3.22. Зависимость величины удельной поверхности и среднего размера частиц от содержания NiO.

1, 2 — система NiO—TiO₂, 450°C [31, 32]; 3, 4 — система NiO—SnO₂, 400°C [35].

Системы NiO—TiO_2 и NiO—SnO_2 . Зависимость величины поверхности системы NiO—TiO_2 от состава и температуры прокаливания исследована в работах [31—34]. Образцы получали совместным осаждением гидроокисей аммиаком из растворов нитратов и прокаливанием на воздухе. Результаты, полученные для образцов, прокаленных при 450°C , представлены на рис. 3.22. Для расчета среднего размера частиц индивидуальных веществ принята табличная плотность. Для смешанных образцов плотность рассчитывали из предположения, что она аддитивна составу. Из рис. 3.22 видно, что исходные вещества обладают сравнительно малоразвитой поверхностью: всего 110 и $40 \text{ м}^2/\text{г}$ для TiO_2 и NiO соответственно. При введении в TiO_2 закиси никеля наблюдается довольно резкий рост величины поверхности, достигающей максимального значения при содержании NiO 23,5 мол. % (кривая 1). При более высоком содержании NiO величина поверхности монотонно снижается. Соответственно этому средний размер частиц в области 20—50% NiO проходит через минимум, равный $\sim 50 \text{ \AA}$ (кривая 2).

Сходная картина наблюдалась Свиридовым с сотр. для системы NiO—SnO_2 [35]. Как видно из рис. 3.22 (кривые 3 и 4), и в этом случае в области 30—40 мол. % NiO наблюдается максимум величины поверхности. Однако изменение для этой системы значительно меньше, чем в предыдущем случае, и составляет всего 50— $60 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальному значению величины поверхности соответствует средний размер частиц 80—85 \AA .

2.2. Системы на основе окиси алюминия

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$. В работе [36] исследовано влияние соотношения между Al_2O_3 и Cr_2O_3 на величину поверхности бинарной системы. Образцы получали осаждением аммиаком из раствора нитратов. Результаты (рис. 3.23) говорят о том, что величина поверхности исходных окислов сильно различается: поверхность Al_2O_3 равна $250 \text{ м}^2/\text{г}$, а окиси хрома — только $20 \text{ м}^2/\text{г}$. При введении в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ небольших количеств Cr_2O_3 поверхность образцов возрастает от 250 до 300—320 $\text{м}^2/\text{г}$, достигая максимума при 10—15% Cr_2O_3 . При увеличении содержания Cr_2O_3 выше 20 мол. % имеет место плавное умень-

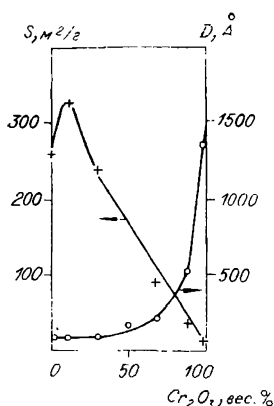


Рис. 3.23. Зависимость величины удельной поверхности и среднего размера частиц от состава в системе Al_2O_3 — Cr_2O_3 . Образцы прокалены при 450°C (по данным [36]).

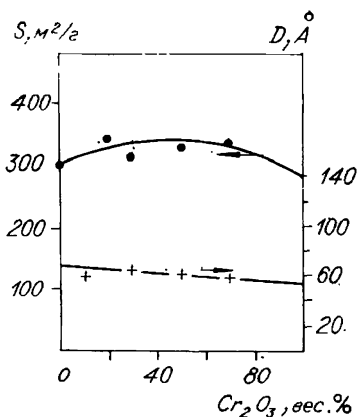


Рис. 3.24. Влияние соотношения между Al_2O_3 и Cr_2O_3 на величину поверхности и средний размер частиц. Образцы получены осаждением аммиаком и прокалены при 330°C .

шение поверхности до $20 \text{ м}^2/\text{г}$ для чистой Cr_2O_3 . Размер частиц в области максимума величины поверхности одинаков и равен $\sim 80 \text{ Å}$. Авторы считают, что увеличение поверхности в области малых содержаний окиси хрома обусловлено образованием твердого раствора Cr_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; после достижения насыщенного раствора возникает двухфазная система, поверхность которой изменяется аддитивно. Определение истинного удельного веса в этой работе не производилось.

В нашей лаборатории также исследовалось влияние соотношения между компонентами на величину поверхности, истинный удельный вес и средний размер частиц. Результаты, полученные для образцов, осажденных аммиаком, существенно отличаются от предыдущих. Как видно из рис. 3.24, поверхности исходных веществ отличаются незначительно, а средний размер частиц приблизительно одинаков. При изменении содержания Cr_2O_3 в окиси алюминия величина поверхности практически не изменяется и каких-либо экстремумов на кривой не обнаруживается. Благодаря этому средний размер частиц независимо от соотношения компонентов в преде-

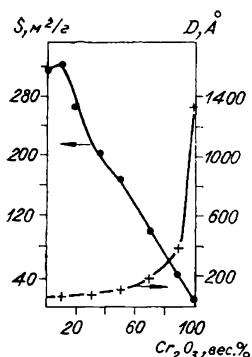


Рис. 3.25. Влияние соотношения между Al_2O_3 и Cr_2O_3 на величину поверхности и средний размер частиц. Образцы получены осаждением содой и прокалены при 330°C .

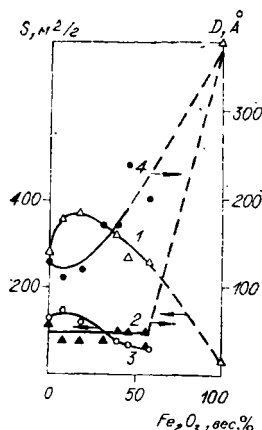


Рис. 3.26. Влияние состава алюмоферрогелей на величину их поверхности (1, 3) и средний размер частиц (2, 4) [38, 39]. Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$: 1, 2 — 400; 3, 4 — 750.

лах точности измерений одинаков и составляет $55 \pm 5 \text{\AA}$. Отсутствие максимума величины поверхности при изменении соотношения между Al_2O_3 и Cr_2O_3 найдено также в работе [62].

Для образцов, осажденных содой, наблюдаются резкие различия в свойствах индивидуальных окислов: величина поверхности «оксида хрома» примерно в 20 раз меньше, чем оксид алюминия. При введении в «окись хрома» оксид алюминия величина поверхности возрастает. В интервале концентраций Cr_2O_3 от 100 до 10% наблюдается почти линейное увеличение размера поверхности от 10—15 до $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Поверхность образцов, содержащих 0—10% Cr_2O_3 , практически одинакова (рис. 3.25). Размер частиц уменьшается от 1350 до 100\AA при увеличении содержания Al_2O_3 от 0 до 50 вес.%, в дальнейшем изменения значительно меньше.

Изменение среднего размера частиц (см. рис. 3.25) совпадает с уменьшением содержания натрия в осадке от 8 вес. % до минимального значения, равного $\sim 0,7$

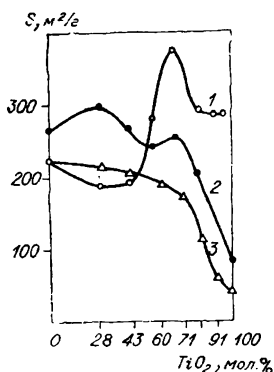


Рис. 3.27. Изменение величины поверхности в системе Al_2O_3 — TiO_2 от химического состава и температуры прокаливания [63].

Температура, °C: 1 — 400;
2 — 600; 3 — 800.

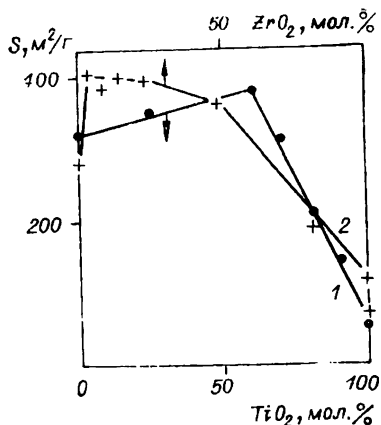


Рис. 3.28. Влияние соотношения компонентов на величину поверхности бинарных окислов, прокаленных при 500° , в системах TiO_2 — Al_2O_3 (1) [64] и ZrO_2 — Al_2O_3 (2) [66].

вес. %. На этом основании можно думать, что для процесса формирования частиц в системе Cr_2O_3 — Al_2O_3 , так же как и в случае системы NiO — Cr_2O_3 , большую роль играет присутствие щелочного металла, способствующего образованию грубодисперсной структуры.

Система Al_2O_3 — Fe_2O_3 . Измерение величины поверхности образцов, прокаленных при 400° , показало, что введение в Al_2O_3 8—18% окиси железа обуславливает увеличение размера поверхности от 280 до 360—370 $\text{м}^2/\text{г}$ [38]. При более высоком содержании Fe_2O_3 размер поверхности монотонно снижается (рис. 3.26, кривая 1). С увеличением температуры прокаливания максимум выражен менее резко: поверхность возрастает всего на 15 $\text{м}^2/\text{г}$ (кривая 3). Кривые 2 и 4 характеризуют средний размер частиц, рассчитанный Эльтековым и соавт. по величине поверхности и плотности образцов [39]. Как видно, в интервале концентраций окиси железа 8—57% у образцов, прокаленных при 400° , величина частиц колеблется в пределах 40—50 Å. Размер частиц чистой Al_2O_3 составляет около 60 Å. Учитывая возможные ошибки измерений, можно считать, что в этом ин-

тервале соотношений Al_2O_3 и Fe_2O_3 дисперсность частиц одинакова и равна $50 \pm 10 \text{ \AA}$. Размер частиц чистой окиси железа значительно выше — 380 \AA . Прокаливание при 750° существенно увеличивает средний размер частиц и уменьшает область постоянства их размеров: при содержании Fe_2O_3 больше 18% имеет место монотонное возрастание величины частиц. Это согласуется с выводом авторов о том, что введение Fe_2O_3 облегчает спекание окиси алюминия.

Таким образом, для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ введение окиси железа в высокодисперсную окись алюминия мало изменяет размер частиц. Напротив, введение окиси алюминия в грубодисперсную окись железа позволяет резко повысить степень дисперсности кристаллитов.

Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ была исследована Ермоленко и Корунной [63]. Образцы готовили совместным осаждением аммиаком из растворов сернокислых солей алюминия и титана при температуре $70\text{—}80^\circ\text{C}$ и переменном pH. После промывки и сушки образцы прокаливали при температурах $400\text{—}800^\circ\text{C}$. Для высушенных и прокаленных при 400° образцов авторы наблюдали максимум величины поверхности при содержании 71% TiO_2 , после прокаливания при 600 и 800° максимум исчезает (рис. 3.27). Появление максимума было объяснено «взаимной защитой» от кристаллизации, что подтверждается рентгеноаморфной структурой препарата.

В более новых работах Муроямы [64, 65] бинарные системы готовили гидролизом алкоголятов с последующей промывкой, сушкой в вакууме при 100° и прокаливанием при температурах 500 и 800° . Влияние изменения соотношения Al_2O_3 и TiO_2 на величину поверхности образцов, прокаленных при 500° , представлено на рис. 3.28 (кривая 1). Как видно, существенного увеличения размера поверхности при переходе от чистой окиси алюминия к бинарной системе не происходит: при введении TiO_2 в Al_2O_3 в количестве 60% величина поверхности возрастает всего на $60 \text{ м}^2/\text{г}$; при дальнейшем увеличении содержания TiO_2 величина поверхности почти линейно снижается.

В работе [66] изучено влияние состава и термической обработки на величину поверхности окисных алю-

моциркониевых образцов, полученных совместным осаждением аммиаком из растворов нитратов. Измерение величины поверхности образцов, прокаленных при 400° , по адсорбции паров бензола показало, что величина поверхности исходной окиси алюминия равна $284 \text{ м}^2/\text{г}$. При введении всего 5 мол. % ZrO_2 величина поверхности резко возрастает до $400 \text{ м}^2/\text{г}$, после чего немного снижается до $360 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, содержащего 50% ZrO_2 (см. рис. 3.28, кривая 2). Поверхность чистой двуокиси циркония составляет всего $120 \text{ м}^2/\text{г}$. Авторами не были определены плотности исследованных препаратов, однако, принимая табличные значения, можно приблизительно найти средний размер частиц. Сделанный расчет показал, что в интервале концентраций ZrO_2 0—50 мол. % средняя величина частиц находится в пределах $50\text{--}35 \text{ \AA}$. Только у чистой ZrO_2 величина частиц достигает 90 \AA .

2.3. Системы на основе двуокиси кремния

Несмотря на большое практическое значение катализаторов на основе кремнекислоты и многочисленные исследования фазового состава, кислотных и каталитических свойств этих систем, влияние химического состава на их дисперсность изучено совершенно недостаточно и ограничивается в основном только алюмосиликатными катализаторами. Элькин с сотр. [67] исследовали влияние содержания Al_2O_3 и способа получения на величину поверхности алюмокремневых катализаторов. Было приготовлено три серии образцов: 1) осаждением гидроокиси алюминия на тонкодисперсный силикагель; 2) смешением предварительно осажденных и промытых гидрогелей; 3) пропиткой ксерогеля SiO_2 раствором азотнокислого алюминия. Результаты определения величины поверхности образцов, приготовленных первыми двумя методами, представлены на рис. 3.29, из которого видно, что в случае образцов первой серии, полученных на основе высокодисперсного силикагеля, по мере увеличения содержания Al_2O_3 происходит непрерывное снижение величины поверхности. Образцы, полученные вторым методом, базирующиеся на силикагеле с менее развитой поверхностью, показывают максимум величины

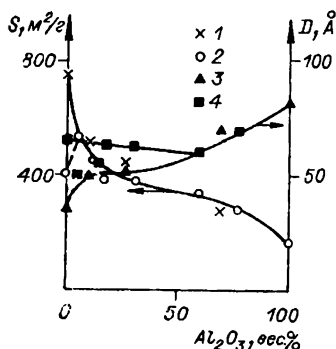


Рис. 3.29. Влияние содержания Al_2O_3 в алюмокремневых катализаторах на величину поверхности и дисперсность [67].

1, 2 — величина поверхности первой и второй серий соответственно; 3, 4 — средний размер частиц первой и второй серий соответственно.

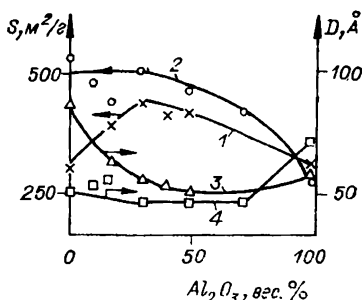


Рис. 3.30. Зависимость величины поверхности (1, 2) и среднего размера частиц (3, 4) алюмокремневых катализаторов от содержания Al_2O_3 .

1, 3 — данные работы [69]; 2, 4 — данные работы [68].

поверхности при введении 5% Al_2O_3 . При более высоких содержаниях Al_2O_3 образцы обеих серий имеют одинаковую поверхность.

Проведенный нами расчет средней величины частиц (см. рис. 3.29) показал, что для бинарных систем ни в одном случае не наблюдается минимального размера частиц: в первой серии величина частиц по мере увеличения содержания Al_2O_3 монотонно, почти пропорционально возрастает; во второй серии, полученной на основе более грубодисперсного силикагеля, при изменении содержания Al_2O_3 от 0 до 60% размер частиц постоянен, при дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 линейно возрастает. Различие в размерах частиц, полученных обоими методами, очень невелико.

В работах [68, 69] исследовано влияние состава на величину поверхности алюмокремневых катализаторов, полученных смешением гидрогелей SiO_2 и гидроокисей алюминия. Результаты представлены на рис. 3.30, из которого видно, что в случае образцов, изученных в работе Никитина и Калико [69], в которой оба исходных вещества обладали невысокой дисперсностью, при изменении концентрации Al_2O_3 в катализаторе наблюдается максимум величины поверхности для образца, содержащего 30 вес.% Al_2O_3 . Средний размер частиц при

увеличении доли Al_2O_3 проходит через минимум, положение которого, однако, не совпадает с положением максимума поверхности. В противоположность этому, алюмосиликагели, полученные в работе [68] на основе высокодисперсного силикагеля, не показали ни максимума величины поверхности, ни минимума среднего размера частиц.

Сильно отличающиеся результаты получены в уже упоминавшейся работе японских исследователей [65]: при увеличении содержания Al_2O_3 в бинарной алюмосиликатной системе поверхность вначале уменьшилась от $600 \text{ м}^2/\text{г}$ для чистого силикагеля до примерно $280 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, содержащего 60% Al_2O_3 , затем возросла до $470 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, содержащего 89,6% Al_2O_3 , и снова упала до $320 \text{ м}^2/\text{г}$ для чистой окиси алюминия. Понять причины такого характера изменения величины поверхности весьма трудно.

В той же работе [65] исследовано изменение величины поверхности от соотношения компонентов в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ (рис. 3.31). Видно, что при введении TiO_2 в силикагель имеет место монотонное снижение величины поверхности. Экстремальных точек на кривой не наблюдается.

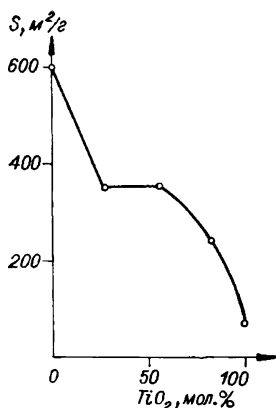


Рис. 3.31. Влияние состава на величину поверхности образцов в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$, прокаленных при 500° [65].

2.4. Системы на основе окислов сурьмы

Система $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{—Sb}_2\text{O}_3$. Микрофотографии образцов, содержащих 30% Sb_2O_3 , до и после старения показывают, что нестаревший образец состоит из бесформенных частиц сравнительно большого размера. В процессе старения происходит распад первоначально плотных частиц на более мелкие, объединенные в сравнительно крупные конгломераты округлой формы размером $0,1\text{—}0,15 \text{ мкм}$. Эти конгломераты, в свою очередь, объединяются в длинные, иногда разветвленные цепочки размером $1,5\text{—}2,5 \text{ мкм}$ [56].

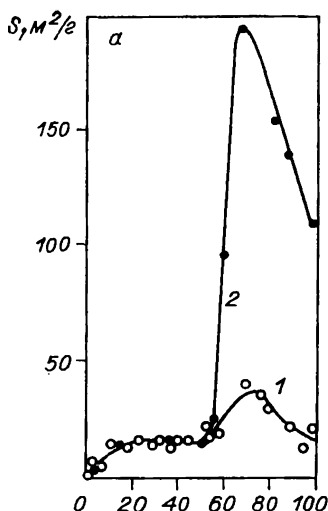
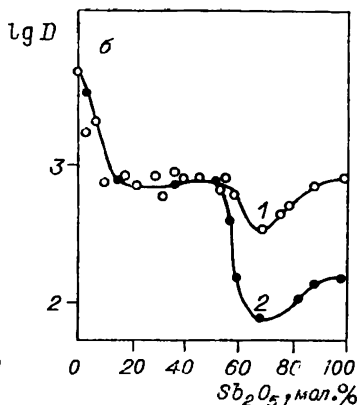


Рис. 3.32. Величина поверхности (а) и размер частиц (б) в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$ до (1) и после старения в воде в течение 24 ч (2) [56].



На рис. 3.32, а представлено изменение удельной поверхности в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_5$ в зависимости от состава. Для нестаревших образцов с увеличением содержания Sb_2O_3 до 30% поверхность возрастает от 20 до 40 m^2/g (кривая 1). Увеличение содержания Sb_2O_3 до 45% вызывает уменьшение поверхности до 15 m^2/g . При увеличении содержания Sb_2O_3 до 90% величина поверхности остается на этом же уровне. Дальнейшее увеличение содержания Sb_2O_3 вплоть до чистой трехокси сурьмы уменьшает поверхность до 2 m^2/g . Кривая 2 показывает изменение величины поверхности для образцов, старевших в течение 24 ч. Как видно, поверхность образцов в зависимости от состава проходит через максимум, равный 200 m^2/g для образца, содержащего 30% Sb_2O_3 . Таким образом, в бинарной системе разновалентных окислов одного и того же элемента наблюдаются существенные отклонения величины поверхности от аддитивной.

Поскольку с увеличением количества Sb_2O_3 происходит возрастание плотности образцов от 3,47 до 5,67 $\text{г}/\text{см}^3$, было интересно выяснить изменение среднего диаметра частиц в зависимости от состава. Как видно из рис. 3.32, б, при введении в пятиокись сурьмы до 30%

Sb_2O_3 размер частиц уменьшается примерно в 2 раза — от 800 до 380 Å, диаметр частиц старевших образцов — от 155 до 75 Å. При дальнейшем увеличении содержания Sb_2O_3 размер частиц как у старевших, так и у нестаревших образцов возрастает до 800 Å остается постоянным в интервале содержаний Sb_2O_3 55—90% и затем увеличивается примерно до 5000 Å при переходе к Sb_2O_3 . Сравнение рис. 3.32, а и б показывает, что увеличение поверхности в системе обусловлено уменьшением размера частиц, а не изменением плотности, как это имело место в других случаях.

2.5. Влияние химического состава на величину поверхности

Результаты исследований различных авторов противоречивы: в одних работах найдено увеличение размера поверхности бинарных систем по сравнению с исходными окислами, в других — такой зависимости не установлено (табл. 3.4).

Увеличение размера поверхности бинарной системы по сравнению с исходными окислами впервые было обнаружено Миллигеном для системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{—BeO}$ [10]. Для объяснения этого явления, а также аморфизации бинарных систем, наблюдавшейся ранее, было предположено, что оно обусловлено «взаимным защитным действием», которое состоит в адсорбции одного компонента на поверхности кристалликов другого, вследствие чего рост их замедляется и образующаяся система становится более высокодисперсной [8, 9]. Эти представления приобрели большую популярность и в течение ряда лет без должной критики использовались для интерпретации результатов многими авторами.

Гипотеза Миллигена подверглась критике Клячко-Гурвичем и Рубинштейном [70], так как она действительно экспериментально мало проверена, «не учитывает природу взаимодействующих окислов и не пытается предсказать, для каких окислов и при каких концентрациях должно наблюдаться увеличение поверхности». В свою очередь, Клячко-Гурвич и Рубинштейн предположили, что степень дисперсности новой фазы зависит от энергии образующейся решетки. По их мнению,

| № п/п | Система | Осадитель | Фазовый состав |
|-------|---|------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Твердый раствор Cr_2O_3 в NiO |
| 2 | $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Хромит никеля |
| 3 | $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Соединение переменного состава |
| 4 | $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | Na_2CO_3 | То же |
| 5 | $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | |
| 6 | $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Гидроалюминат никеля |
| 7 | $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | Na_2CO_3 | Соединение переменного состава |
| 8 | $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | — |
| 9 | $\text{NiO}-\text{TiO}_2$ | NH_4OH | Титанат никеля |
| 10 | $\text{NiO}-\text{SnO}_2$ | NH_4OH | Аморфный |
| 11 | $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 |
| 12 | $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Твердый раствор + Al_2O_3 |
| 13 | $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | — |
| 14 | $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ | Na_2CO_3 | Соединение переменного состава |
| 15 | $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Твердый раствор |

на дисперсность бинарных систем

| Содержание примеси, вес. % | Относительное увеличение поверхности* | Средний размер частиц исходных окислов по адсорбционным измерениям, Å | Минимальный размер частиц в бинарной системе, Å | Группа | Литературная ссылка |
|--|---------------------------------------|---|---|--------|---------------------|
| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| He опр. | 4 | NiO 250 Cr ₂ O ₃ 270 | 45 | II | [4, 5] |
| | Нет | NiO+5%Cr ₂ O ₃ 54 Cr ₂ O ₃ 600 | 54 | I | [59] |
| NO ₃ ⁻ 0,07—10,0 | | NiO 70 | 60±10 | I | [61] |
| NH ₄ ⁺ 0,02—1,5 | | Cr ₂ O ₃ 55 | | | |
| Na ⁺ 0,03—8,0 | 2 | NiO 60 | Постепенное уменьшение до 50 | II | [3] |
| CO ₃ ²⁻ 8,5—24,0 | | Cr ₂ O ₃ 1350 | | | |
| NH ₄ ⁺ 0,2—3,0 | 2 | NiO 70 | 70 | II | [61] |
| CO ₃ ²⁻ 12,0—21 | | Cr ₂ O ₃ 200 | | | |
| He опр. | Нет | Al ₂ O ₃ 60 | 50 | I | [18] |
| NO ₃ ⁻ 0,01—0,8 | 1,1 | NiO 60 | 55±5 | I | [14] |
| CO ₃ ²⁻ 4,9—24 | | Al ₂ O ₃ 75 | | | |
| — | Нет | NiO 100 Al ₂ O ₃ 30 | Постепенное уменьшение до 30 | I | [60] |
| He опр. | 3 | NiO 205 TiO ₂ 150 | 80 | II | [31, 32] |
| | 2 | NiO 205 SnO ₂ 125 | 50 | II | [35] |
| | 1,5 | Al ₂ O ₃ 75 Cr ₂ O ₃ 570 | 50 | II | [36] |
| | Нет | Al ₂ O ₃ 70 Cr ₂ O ₃ 200 | 70 | I | [62] |
| » | » | — | 55±5 | I | |
| Na ⁺ 0,8—7 | 1,1 | Cr ₂ O ₃ 1350 | 50 | I | |
| CO ₃ ²⁻ 3—24 | | Al ₂ O ₃ 100 | | | |
| He опр. | 1,6 | Al ₂ O ₃ 60 Fe ₃ O ₃ 380 | 45±5 | II | [39] |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---|-------------------------|--|
| 16 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ | NH_4OH | — |
| 17 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ | H_2O | Аморфный |
| 18 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ | NH_4OH | Смесь $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 19 | $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ | H_2O | Аморфный |
| 20 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | H_2SO_4 | |
| 21 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | H_2SO_4 | |
| 22 | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ | — | |
| 23 | $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{—Sb}_2\text{O}_3$ | NH_4OH | Соединение переменного состава |

* Рассчитывали по отношению к аддитивному.

каждому окислу присуща характерная для него величина поверхности, зависящая от его химической природы, например: для силикагеля — 300—400 м²/г, для окиси алюминия — 150—300, закиси никеля — 20—40, окиси цинка — 3,5 м²/г и т. д. В системах сложного состава между компонентами имеет место взаимодействие с образованием соединений или твердых растворов, образующих новую фазу, также обладающую характерной для нее величиной поверхности.

Величина поверхности сложной системы определяется энергией решетки образующегося соединения: чем больше энергия решетки и, следовательно, ее стабильность, тем больше скорость роста кристалликов и меньше степень дисперсности. Поэтому характер влияния второго компонента на дисперсность исходного окисла обусловлен влиянием его на энергию решетки продукта их взаимодействия: если при введении второго компонента энергия решетки понижается, то фаза становится менее стабильной и степень дисперсности, а соответственно и величина поверхности возрастают. Клячко-Гур-

| 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|-------|-------------------------------------|----|----|----------|
| Не опр. | 1,5 | Al ₂ O ₃ 75 | 40 | II | [63] |
| | | TiO ₂ 50 | | | |
| | 2,3 | Al ₂ O ₃ 50 | 40 | II | [64, 65] |
| | | TiO ₂ 300 | | | |
| | 1,5 | Al ₂ O ₃ 55 | 40 | II | [66] |
| | | ZrO ₂ 90 | | | |
| | Нет | SiO ₂ 45 | 40 | I | [65] |
| | | TiO ₂ 120 | | | |
| | 1,5 | Al ₂ O ₃ 60 | 52 | II | [69] |
| | | SiO ₂ 90 | | | |
| Мало | Нет | Al ₂ O ₃ 70 | 47 | I | [68] |
| | | SiO ₂ 55 | | | |
| | 2,5—3 | Al ₂ O ₃ 80 | 30 | I | [67] |
| | | SiO ₂ 36 | | | |
| | | Sb ₂ O ₃ 5000 | | | |
| | 2,5—3 | Sb ₂ O ₅ 800 | 80 | II | [57] |
| | | | | | |

вич и Рубинштейн даже сделали попытку рассчитать возможное изменение энергии решетки и сопоставили его с изменением величины поверхности. В большинстве случаев получилось качественное совпадение результатов эксперимента и расчета [70]. Эта гипотеза очень привлекательна, так как она могла бы пролить свет на закономерности формирования поверхности бинарных систем и дать возможность предвидеть их свойства. Однако пока данных для расчета энергии решетки совершенно недостаточно и, кроме того, имеется ряд противоречивых фактов.

Основным недостатком гипотезы является предположение о существовании «характеристической» величины поверхности. Как было показано в предыдущих разделах, при достаточной глубине гидролиза первичные частицы гидроокисей имеют размер около 40 Å, и потому величина поверхности гидроокиси или окиси должна была бы определяться только плотностью вещества. Однако во многих случаях в процессе приготовления протекают побочные процессы срастания первичных

частиц в более или менее крупные агрегаты или даже их переконденсация. В результате этих процессов величина поверхности реального вещества зависит не только от его плотности, но и от того, в какой мере протекают эти процессы и, следовательно, кроме природы его, также и от способа приготовления. Поэтому «характеристической» величины поверхности не существует, и поверхность исходных окислов сильно зависит от условий приготовления. Например, при изменении pH в процессе осаждения или промывки величина поверхности силикагеля может изменяться от 900 до 10 м²/г [71]. Аналогичное изменение наблюдается и для гидроокиси алюминия: при увеличении продолжительности старения величина поверхности осадков, полученных при высоких температурах, может возрастать от 10—20 до 300—500 м²/г, а при низких температурах и высоких pH, наоборот, снижаться от 400—450 до 5—10 м²/г [72, 73]. Напротив, в случае оксигидрата пятивалентной сурьмы при старении вследствие распада первоначальных крупных агрегатов на более мелкие происходит существенный рост величины поверхности [56].

То же самое справедливо и для бинарных систем. Как было сказано, величина поверхности и дисперсность частиц для одних и тех же систем, изученных разными авторами, могут сильно различаться. Так, при исследовании системы NiO—Cr₂O₃, полученной осаждением аммиаком, Рубинштейн с сотр. [4, 18] установили, что исходные окислы грубодисперсны — состоят из частиц размером 250—280 Å (см. рис. 3.17). Размер частиц у образцов с максимальной поверхностью в 5—6 раз меньше. В аналогичном исследовании, проведенном в работе [60], ни при одном составе не было найдено максимума поверхности; средний размер частиц был примерно одинаков и составлял около 50 Å. Более того, даже у одних и тех же авторов случается, что в одной серии опытов наблюдается максимум величины поверхности, а в другой нет [18, 61]. Далее, увеличение степени дисперсности в бинарных системах, в том числе и в тех случаях, когда согласно расчетам [70] продукты взаимодействия между окислами образуют менее стабильную решетку, наблюдается далеко не всегда. Например, для систем Al₂O₃—Cr₂O₃, Al₂O₃—Fe₂O₃ и NiO—Al₂O₃, осажденных

аммиаком, а также $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и других максимума величины поверхности не наблюдается.

Работы, рассмотренные в предыдущем изложении, можно разделить на две группы. К первой отнесем исследования, в которых «защитного действия» не наблюдалось или увеличение размера поверхности находилось в пределах точности определения; ко второй — с заметным увеличением размера поверхности и степени дисперсности. Относительные изменения величины поверхности в этой группе достигают четырех раз⁶. Из табл. 3.4 видно, что принадлежность к той или иной группе обуславливается не химическим составом систем, а скорее степенью дисперсности компонентов. Так, к первой группе относятся системы, у которых исходные вещества находятся в высокодисперсном состоянии; ко второй — системы, у которых один или оба компонента в чистом состоянии грубодисперсны. При этом между размерами частиц исходных окислов и относительным увеличением поверхности существует качественная зависимость: с увеличением среднего размера частиц исходных соединений возрастает и относительное увеличение размера поверхности. Неаддитивные изменения величины поверхности и среднего размера частиц особенно часто наблюдаются в тех случаях, когда исходные вещества и бинарные образцы содержат значительные примеси продуктов неполного гидролиза.

Кроме этого, важной причиной возникновения повышенных по сравнению с аддитивными величин поверхности бинарных систем, прокаленных при температурах выше температуры фазового перехода одного из компонентов, является стабилизация низкотемпературной модификации, обладающей более развитой поверхностью.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного можно сделать некоторые предположения о механизме формирования бинарных окисных систем. Можно думать, что, так же как и в случае однокомпонентных гидроокисей, первой стадией

⁶ Следует отметить, что в тех случаях, когда величины поверхности исходных веществ сильно различаются, определение относительного увеличения представляет некоторые трудности. В табл. 3.4 «относительное увеличение» характеризовали отношением величины максимальной поверхности к аддитивной.

процесса образования осадка является гидролиз солей. В процессе его возникают полимерные частицы смешанного состава, отдельные звенья которых упакованы без определенного порядка. Между отдельными звеньями образуются химические связи. Упорядочение расположения атомов во многих случаях протекает сравнительно медленно, поэтому рентгенограммы большей частью показывают аморфную картину, а ИК-спектры — картину, характерную для соединений переменного состава. В процессе приготовления, особенно при старении и прокаливании, происходит постепенное упорядочение структуры, которое может завершиться образованием химического соединения стехиометрического состава.

Для систем одинаковой природы степень совершенства структуры, достигаемая различными исследователями, может зависеть от различных причин, в том числе таких, на которые часто не обращают внимания, например порядок смешения реагентов. В тех случаях, когда (как это часто делают) образцы получают приливанием компонента А к компоненту Б, первые порции осадка обогащены компонентом Б, а последние — компонентом А; естественно, что получаемый гидрогель микронеоднороден и судить о его истинном фазовом составе трудно. Осадки, получаемые одновременным сливанием реагентов, имеют более однородный состав. Кроме того, в зависимости от условий — рН, температуры, продолжительности жидкофазных стадий, — а также от скорости превращений в системе, определяемой химической природой реагентов, степень совершенства исследуемой системы может сильно изменяться; чем дольше продолжается процесс приготовления, тем более совершенной структурой обладают образцы. Этим можно объяснить противоречивые результаты, полученные различными авторами при исследовании фазового состава одной и той же системы.

Экспериментальный факт, что в преобладающем числе систем размер первичных частиц в пределах точности измерений одинаков и равен $\sim 50 \text{ \AA}$, показывает, что он определяется не химическим или фазовым составом бинарной системы, а какими-то другими факторами. Как было предположено в гл. 1, таковыми являются условия диффузии молекул или небольших ассоциатов к полимерной частице. Поэтому максимальная величина

поверхности бинарных систем, полученных совместным осаждением, так же как и однокомпонентных, определяется плотностью тела и может быть выражена приближенной формулой $S^0 = 1,2 \cdot 10^3 / \rho$ м²/г, где S^0 — максимальная величина поверхности; ρ — плотность, г/см³.

Высокодисперсные первичные частицы обладают большим запасом свободной энергии и потому термодинамически неустойчивы. Стабилизация возможна двумя путями: перекоденсацией через растворение мелких частиц и рост более крупных или срастанием первичных частиц. Экспериментальные данные показывают, что доля перекоденсации в процессе превращения первоначальных частиц очень невелика и основные изменения в структуре тела обусловлены срастанием частиц. Поэтому реальная величина поверхности определяется характером срастания первичных частиц и в зависимости от него может более или менее сильно отличаться от максимального значения. Характер срастания и, следовательно, степень отклонения реальной величины поверхности от идеальной зависят как от химической природы компонентов и их соотношения в системе, так и от способа приготовления, а для образцов одного и того же состава — от содержания примесей. Присутствие продуктов неполного гидролиза солей резко ускоряет срастание частиц. Аналогичное явление наблюдалось и для однокомпонентных систем.

Появление больших или меньших максимумов величины поверхности при некоторых соотношениях компонентов наблюдается в тех случаях, когда исходные вещества грубодисперсны. Это может быть обусловлено рядом причин. Например, присутствием продуктов неполного гидролиза, высокой скоростью срастания, медленной промывкой гидрогеля вследствие плохой фильтруемости и др.

Тот факт, что в идентичных условиях в бинарных системах частицы срастаются менее интенсивно, можно объяснить следующим:

1) один из компонентов, входя в решетку второго, вытесняет оттуда продукты неполного гидролиза, как это имело место для систем на основе Cr_2O_3 ;

2) меньшей скоростью срастания первичных частиц в гетерополимерных системах по сравнению с гомеополимерными вследствие их большей разупорядоченности;

благодаря этому на величину поверхности образца может влиять даже такой, казалось бы, несущественный фактор, как увеличение скорости отмывки гидрогеля вследствие изменения фильтруемости осадка;

3) повышением температуры фазового превращения, сопровождающегося существенным снижением величины поверхности вследствие образования твердого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьева Т. М. Конверсия окиси углерода водяным паром на окисных катализаторах, содержащих медь. Канд. дис. Новосибирск, 1969. 157 с.
2. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Жарков В. М., Каракчиев Л. Г., Поповский В. В., Чигрина В. А. Исследование каталитических свойств хромитов. Получение хромитов меди, никеля, кобальта, марганца, цинка, железа и магния.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1291—1295.
3. Дзисько В. А., Борисова М. С., Симонова Л. Г., Каракчиев Л. Г., Тюликова Т. Я. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. II. Никель-хромовые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 5, с. 1173—1180.
4. Рубинштейн А. М., Ашавская Г. А., Дашевский М. И. Клячко-Гурвич А. Л., Мельникова И. В., Федоровская Э. А. Изучение структуры и текстуры смешанных окислов $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$.— В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Т. 2. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965, с. 315—326.
5. Слинкин А. А., Федоровская Э. А., Рубинштейн А. М. Магнитные свойства и распределение компонентов в системе $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$.— ЖФХ, 1967, т. 41, № 2, с. 435—440.
6. Власенко В. М. Формирование внутренней поверхности и пористой структуры никель-хромового катализатора.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 2. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 154—166.
7. Власенко В. М. Каталитическое метанирование окислов углерода. Автореф. докт. дис. Киев, 1966. 26 с.
8. Milligan W. O., Merten L. X-Ray diffraction Studies in the system $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.— "J. Phys. Chem.", 1946, v. 50, N 6, p. 465—470.
9. Milligan W. O. Recent X-Ray Diffraction Studies on the Hydrrous Oxides and Hydroxides.— "J. Phys. Colloid. Chem.", 1951, v. 55, N 4, p. 497—507.
10. Milligan W. O., Adams C. R. Sorption-Desorption Studies in the system $\text{BeO} - \text{In}_2\text{O}_3$.— "J. Phys. Chem.", 1953, v. 57, N 9, p. 885—889.
11. Макарова З. Я. Структурные превращения в бинарных гидроокисных системах на основе гидроокиси алюминия. Автореф. канд. дис. Киев, ИОНХ АН УССР, 1968. 26 с.
12. Чалый В. П., Роженов С. П. Соосаждение никеля с гидроокисью алюминия в растворах сернокислого кадмия. II. Рентгенографическое исследование продуктов соосаждения.— ЖНХ, 1957, т. 2, № 2, с. 456—459

13. Лафер Л. И., Якерсон В. И., Романова Н. И., Данюшевский В. Я., Рубинштейн А. М. Инфракрасные спектры катализаторов и адсорбированных молекул. 13. Исследование формирования смешанных окисных никель-алюминиевых катализаторов.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1971, № 7, с. 1448—1452.
14. Симонова Л. Г., Дзисько В. А., Борисова М. С., Каракчиев Л. Г., Оленькова И. П. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. IV. Химический и фазовый состав никель-алюминиевых катализаторов в окисной и восстановленной формах.— «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 6, с. 1566—1572.
15. Frederikson L. D. Characterization of Hydrated Aluminas by Infra-red-Spectroscopy. Application to Study of Bauxite Ores.— "Anal. Chem.", 1954, v. 26, N 12, p. 1883—1885.
16. Miller F. A., Wilkins Ch. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions.— "Anal. Chem.", 1952, v. 24, N 8, p. 1253—1295.
17. Злобина М. П., Чеснокова Р. В., Алексеев А. М., Людвиговская Б. Г., Волюнкина А. Я., Дьяконов Я. И., Егубаев С. Х. Влияние различных факторов на процесс прокаливания никель-алюминиевых катализаторов метанирования.— «Труды ГИАП», 1973, вып. 19, с. 45—51.
18. Рубинштейн А. М., Слинкин А. А., Прибыткова Н. А. Свойства и структура $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. 1. Влияние состава и условий термической обработки на активность и избирательность действия.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1958, № 7, с. 814—821.
19. Рубинштейн А. М., Акимов В. М., Креталова Л. Д. Свойства и структура $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. 2. Рентгенографическое изучение влияния соотношения компонентов и условий термической обработки на фазовый состав и кристаллическую структуру.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1958, № 8, с. 929—936.
20. Рубинштейн А. М., Слинкин А. А. Свойства и структура $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. 3. Исследование соотношений между составом, магнитными свойствами и активностью.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1958, № 9, с. 1054—1060.
21. Акимов В. М., Слинкин А. А., Креталова Л. Д., Рубинштейн А. М. Свойства и структура $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. 4. Рентгенографическое и магнетохимическое исследование образования шпинели из совместно осажденных гидроокисей никеля и алюминия.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1960, № 4, с. 624—628.
22. Рихтер К., Кетчик С. В., Симонова Л. Г., Борисова М. С. Рентгенографическое исследование сосажденных никель-алюминиевых катализаторов методом радиального распределения атомов.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 15, № 5, с. 1298—1304.
23. Борисова М. С., Дзисько В. А., Носкова С. П., Петрова Н. З., Плясова Л. М. Влияние химического состава и способа приготовления на свойства никелевых катализаторов. I. Влияние химической природы и дисперсности исходных веществ на величину поверхности закисы никеля и никелевой черни.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 4, с. 1034—1041.
24. Блюменталь У. Б. Химия циркония. М., ИЛ, 1963. 341 с.
25. Кумен Я. В. Е., Линсен Б. Г. Структура и активность никелевых катализаторов, нанесенных на кремнезем.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 482.

26. Скейт Г., Рейен Л. В. Структура и активность металлических катализаторов, нанесенных на силикагель.— В кн.: Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М., ИЛ, 1960, с. 153—235.
27. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Серова С. А. Никель-силикагели и их структурные превращения при нагревании.— ЖНХ, 1971, т. 16, № 6, с. 1744—1745.
28. Каракчиев Л. Г. Применение инфракрасной спектроскопии к исследованию силикатных катализаторов.— В кн.: Применение молекулярной спектроскопии в химии. М., «Наука», 1966, с. 259.
29. Слинкин А. А., Локтев М. И., Рубинштейн А. М. Окислительно-восстановительные свойства и распределение ионов никеля в $\text{NiO} - \text{SiO}_2$ катализаторах.— «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 3, с. 817—821.
30. Симонова Л. Г., Борисова М. С., Дэзсько В. А., Степашкина С. Н., Каракчиев Л. Г. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. VIII. Дисперсность и термическая устойчивость никель-силикагелевых катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 4, с. 1036—1045.
31. Дулов А. А., Дашевский М. И., Клячко-Гурвич А. Л., Слинкин А. А., Рубинштейн А. М. Зависимость структуры и текстуры катализаторов $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ от состава и термической обработки.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1972, № 10, с. 2156—2161.
32. Данюшевский В. Я., Лафер-Л. И., Якерсон В. И., Шашкин Д. П., Рубинштейн А. М. Инфракрасные спектры катализаторов и адсорбированных молекул. 15. Исследование формирования смешанных окисных никель-титановых катализаторов.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1971, № 9, с. 1927—1932.
33. Слинкин А. А., Рубинштейн А. М. Магнетохимическое исследование $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ катализаторов.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1971, № 8, с. 1831—1833.
34. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Шашкин Д. П., Рубинштейн А. М. Электрические свойства и структура катализаторов системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$.— «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 1, с. 180—187.
35. Свиридов В. В., Улазова А. Р., Васильева Г. И. Исследование адсорбционных свойств совместно осажденных гидроокисей никеля (II) и олова (IV) и продуктов их термической обработки.— «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1973, т. 16, № 1, с. 59—61.
36. Рубинштейн А. М., Клячко-Гурвич А. Л., Акимов В. М. Фазовый состав и текстура алюмохромовых катализаторов, приготовленных совместным осаждением.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1961, № 5 с. 780—788.
37. Дэвис Р., Гриффит Р., Марш Дж. Физические свойства окисных алюмохромовых катализаторов.— В кн.: Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960, с. 181—190.
38. Рубинштейн А. М., Акимов В. М., Слинкин А. А. Фазовый состав, структура и магнитные свойства совместно осажденных ферро-алюмогелей.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1960, № 2, с. 161—172.
39. Элтеков Ю. А., Словецкая К. И., Рубинштейн А. М. Адсорбционные свойства катализаторов состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.— В кн.: Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 169—177.
40. Ryland L. B., Pamele M. W., Wilson J. N. Cracking Catalysis.— In: Catalysis. Ed. by P. H. Emmett. V. 7, N. Y.—L., 1960, p. 1—93.
41. Скарченко В. К. Алюмосиликатные катализаторы. Киев. Изд-во АН УССР, 1963. 120 с.

42. Облад А., Миликен Т., Милс Г. Химическая характеристика и структура катализаторов крекинга.— В кн.: Катализ в органической химии. М., ИЛ, 1953, с. 185—240.
43. Томас Ч. Л. Химия катализаторов крекинга.— В кн.: Синтез моторного топлива. Т. 2. М., ИЛ, 1951, с. 68—100.
44. Баллод А. П., Топчиева К. В. Природа каталитического действия алюмосиликатов.— «Успехи химии», 1951, т. 20, № 2, с. 161—175.
45. Булыгин Л. А. О природе и составе продуктов взаимодействия силиката натрия с солями алюминия.— ЖНХ, 1960, т. 5, № 3.
46. Никитина Е. В., Оборин В. И. Сравнительная оценка методов получения алюмосиликатных катализаторов.— «Изв. вузов. Нефть, и газ», 1960, № 10, с. 75—81.
47. Каракчиев Л. Г., Макаров А. Д. О структуре некоторых силикатных катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1962, т. 3, № 5.
48. Каракчиев Л. Г. О природе алюмосиликатных катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, № 4, с. 742—745.
49. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., ОНТИ, 1937. 377 с.
50. Дзисько В. А., Борисова М. С., Акимова Н. В. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические свойства окисных катализаторов сложного состава. II. Алюмокремневые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, № 4.
51. Clark G. L., Reynolds D. H. Chemistry of Zirconium Dioxide. X-Ray Diffraction Studies.— Ind. Ing. Chem., 1937, v. 29, N 6, p. 711—715.
52. Макаров А. Д., Боресков Г. К., Дзисько В. А. Химический состав и каталитические свойства кремнециркониевых катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1961, т. 2, № 1, с. 84—93.
53. Дзисько В. А., Борисова М. С., Акимова Н. В., Макаров А. Д. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного состава. I. Кремнециркониевые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, № 4, с. 681—688.
54. Дзисько В. А., Борисова М. С., Каракчиев Л. Г., Макаров А. Д., Коцаренко Н. С., Зусман Р. И., Хрипин Л. А. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного состава. III. Кремнемагнезиевые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, № 6, с. 1033—1040.
55. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Воробьева Т. Н. Магний-силикагели и их структурные превращения при нагревании.— ЖНХ, 1971, т. 16, № 5, с. 1459—1460.
56. Тарасова Д. В., Оленькова И. П., Дзисько В. А., Товстоног В. В., Каракчиев Л. Г. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы. I. Окислы сурьмы.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 6.
57. Молодцова В. В., Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г., Оленькова И. П., Шкарин А. В. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы. II. Прокаленные окислы сурьмы.— «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 5, с. 1258—1268.
58. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Оленькова И. П., Цикоза Л. Т., Каракчиев Л. Г., Молодцова В. В. Влияние условий получения на величину поверхности и фазовый состав катализаторов на основе окислов сурьмы.— «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 2, с. 481.

59. Ермоленко Е. Н., Кутанов И. П. Явления взаимной защиты структуры и фазовые превращения смешанного $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ катализатора.— «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1968, № 2, с. 34—38.
60. Йошт Ф., Клячко-Гурвич А. Л., Рубинштейн А. М. Исследование текстуры $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов одновременного гидрирования и деалкилирования крезолов.— «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1963, № 12, с. 2105—2110.
61. Симонова Л. Г., Дзисько В. А., Борисова М. С., Остапкович А. А., Кетчик С. В. Влияние химического состава и условий приготовлений на свойства никелевых катализаторов. Х. Влияние природы осадителя на физико-химические свойства никель-хромовых катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1977, т. 18, № 2.
62. Bremer H., Henrion C. Über gemeinsam gefällte Aluminium-Grom-Hydroxide und Oxide.— «Chem. Technic», 1966, N 8, p. 475—477.
63. Ермоленко Н. Ф., Коруная Г. Г. Исследование структуры и сорбционных свойств совместно осажденных гидроокисей титана и алюминия в зависимости от их состава и термической обработки.— «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1968, № 5, с. 95—100.
64. Hiroyoshi Murayama, Koishi Kobayashi, Masuni Koishi, Konjiro Meguro. Surface Properties of the System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, prepared by the Hydrolysis of Metal Alkoxides.— «J. Colloid and Interface Sci.», 1970, v. 32, N 3, p. 470—475.
65. Murayama H., Meguro R. The effect of Calcination on the Surface Properties of the Sistem $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, prepared from metal Alkoxides.— «Kolloid Z. und Z. Polimere», 1971, Bd 248, N 1—2, S. 963—967.
66. Рубинштейн А. М., Афанасьев В. А., Акимов В. М., Прибыткова Н. А., Словецкий К. И. Влияние состава и условий термической обработки на структуру и каталитическую активность катализаторов.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 5, с. 1076—1079.
67. Elkin P. B., Shull C. G., Roess L. C. Silica-Alumina Gels, Specific Surface and Particle Size Distribution.— «Ind. Eng. Chem.», 1945, v. 37, N 4, p. 327—331.
68. Толчиева К. В. Изотермы адсорбции паров на алюмосиликатных катализаторах различного состава.— ЖФХ, 1953, т. 27, № 3.
69. Никитин Ю. С., Калико М. А. Влияние химического состава на структуру, стабильность и каталитические свойства смешанных алюмосиликатных катализаторов.— ЖФХ, 1962, т. 36, № 3.
70. Клячко-Гурвич А. Л., Рубинштейн А. М. Зависимость удельной поверхности от состава бинарных окисных систем.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1966.
71. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Гусева М. А. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. I. Силикагель.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 5, с. 1126.
72. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
73. Вишнякова Г. П., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Локотко Л. Ф., Оленькова И. П., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Тихова А. С. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. III. Гидроокись алюминия.— «Кинетика и катализ», 1970, т. 11, № 6, с. 1545—1551.

СТРОЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В физико-химической литературе приводятся многочисленные данные об удельной поверхности, объеме, размере пор и их распределении для различных адсорбентов и катализаторов. Характеристика дисперсных и пористых тел через численные значения этих параметров, введенная несколько десятилетий назад, сыграла свою положительную роль и во многих случаях дала возможность четко разделить влияние геометрии и химии поверхности на поведение адсорбентов и катализаторов. Однако известная формальность такой характеристики ограничивает дальнейшее развитие науки о дисперсных и пористых телах и ее приложений. Эту формальность усиливало почти исключительное применение модели цилиндрических пор, лишь совсем недавно стали разрабатываться другие модели. С позиций такого описания трудно понять механизм образования пористости в том или ином конкретном случае, а значит, и построить теорию направленного синтеза пористых тел; трудно понять также механизм старения и изменений, вызванных разного рода воздействиями: химическими, механическими, термическими и гидротермальными. Теория прочности дисперсных материалов не может быть создана без данных о их строении. Определение оптимальной пористой структуры катализаторов и ее реализация в промышленных процессах также требуют точных знаний о геометрии пористого тела.

В связи с этим все чаще возникает потребность в знании детального строения пористых тел (элементов, из которых они состоят, их форме, размерах и взаимном расположении). Именно эти первичные данные определяют перечисленные выше параметры и позволяют

на надежной основе развивать теорию явлений и процессов, происходящих в этих системах. Поэтому настала пора переходить от формальных определений отдельных параметров и чисто эмпирических подходов к широким обобщениям и созданию теории геометрического строения дисперсных и пористых тел.

Первым этапом в этой работе должно быть комплексное всестороннее исследование систем. Прежние многочисленные данные, полученные, как правило, с помощью одного какого-либо метода, дают одностороннюю и недостаточную информацию. Только сочетание адсорбционного, капиллярно-конденсационного, ртутно-порометрического, электронно-микроскопического, а в ряде случаев также и рентгеновского и спектрального методов позволяет достаточно полно характеризовать строение пористого тела, следить за его изменением на всех стадиях получения и последующих обработок. К сожалению, такой подход встречается пока исключительно редко.

Полученная таким образом информация будет основной для развития теории. Рациональное моделирование позволит дать математическое описание как самих систем, так и происходящих в них процессов.

В данной главе рассмотрены имеющиеся к настоящему времени данные о строении дисперсных и пористых материалов, их классификация на основе строения и, наконец, возможные модели этих систем [1—3].

1. СТРОЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Геометрическое строение природных и синтетических дисперсных и пористых материалов определяется формой и размерами частиц или пор, а также их взаимным расположением.

1.1. Глинистые минералы

Пористая структура различных глинистых минералов зависит от особенностей их кристаллохимического строения, прочности связи структурных элементов, дефектности кристаллической структуры и других причин. В си-

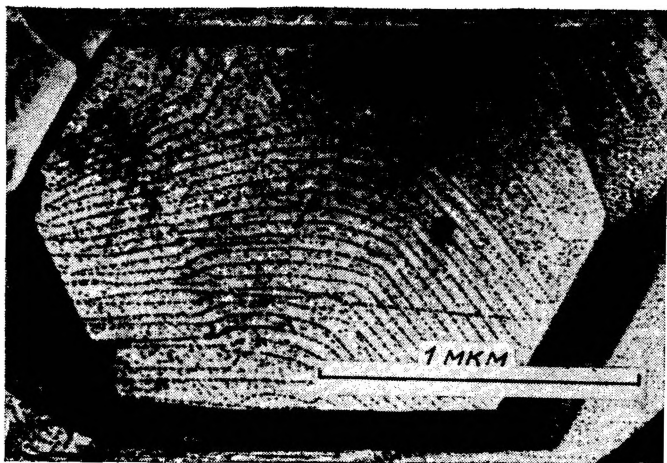


Рис. 4.1. Микрофотография декорированного кристалла диккита [5].

ликатных и алюмосиликатных минералах структурные элементы образуют двумерные слои или трехмерную кристаллическую решетку. Это определяет соответственно пластинчатую форму частиц или их слоистое строение в одних случаях и трехмерное строение кристаллических частиц — в других. Кроме того, имеются своеобразные волокнисто-трубчатые минералы [4].

Рассмотрим геометрическое строение пластинчатых минералов на примере каолинита и диккита (рис. 4.1). Частицы хорошо окристаллизованного глуховецкого каолинита имеют форму гексагональных пластинок с базисным размером от тысячи до десятков тысяч ангстрем и толщиной от нескольких сот до нескольких тысяч ангстрем [6, 7]. Частицы несовершенного глуховского каолинита — планковидные изометрические пластинки в несколько раз меньшего размера и соответственно с большей удельной поверхностью. На рис. 4.1 ясно видно слоистое строение каждой частицы этой группы минералов. Прочные водородные связи между анионами кислорода одного слоя и гидроксильными анионами соседнего слоя делают их кристаллическую решетку жесткой [47].

При формовке пластинчатых минералов в природных или лабораторных условиях отдельные частицы (пла-

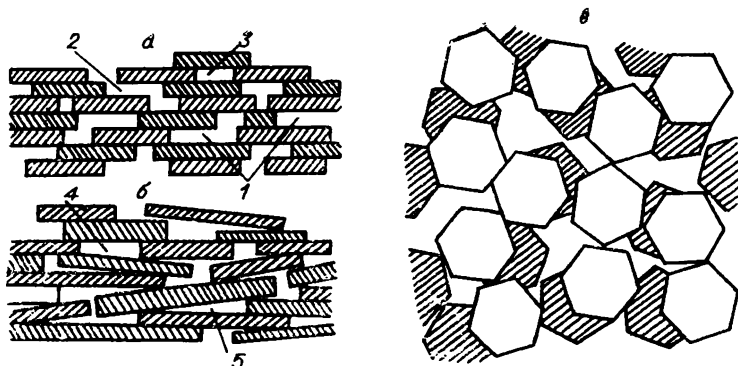


Рис. 4.2. Схема образования пор в пластинчатых минералах, состоящих из частиц одинаковой (а) и разной (б) толщины; в — вид сверху [1].

1 — поры, образованные пластинками смежных слоев; 2 — лабиринтообразные поры; 3 — замкнутые; 4 — тупоклиновидные; 5 — остроклиновидные.

стинки) удерживаются в грануле слабыми силами адгезии. Эти связи в атмосфере паров полярных веществ легко разрываются, что приводит к увеличению адсорбционной способности минералов и несовпадению адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм адсорбции, вплоть до нулевых давлений пара, за счет разблокировки поверхности контактов. Этот эффект Овчаренко и Тарасевич [7, 9] назвали межкристаллическим набуханием.

Плоские частицы рассматриваемых минералов, как показывают исследования минералогов, укладываются преимущественно базисными плоскостями друг к другу, т. е. частично ориентированно. Только для изометрических пластинок глуховского каолинита часты случаи контактов плоскость — ребро [7]. В двух других измерениях упаковка пластинок беспорядочна. На рис. 4.2 изображена идеализированная схема расположения частиц и образования вторичных (между частицами) пор в таких системах. Для них: а) маловероятно образование сплошных вертикальных каналов, сообщение пор соседних слоев носит лабиринтообразный характер; б) хотя поры в каждом слое ограничены параллельными плоскостями кристаллов, их трудно назвать щелевидными из-за малой протяженности, часто прерываемой проходами в смежные слои; в) расположение частиц в

смежных слоях может быть таким, что две соседние полости в них соединены лишь узкими проходами — образуются своеобразные бутылкообразные поры; г) возможно образование замкнутых пор; д) общая поверхность частиц должна быть больше поверхности пор из-за наложений пластинок и образования замкнутых пор. В случае укладки дефектных и разных по толщине частиц (см. рис. 4.2, в) картина усложняется: а) вместо пор, ограниченных параллельными плоскостями, более вероятны клиновидные поры (остро- и тупоклиновидные); б) блокировка поверхности касающимися плоскостями уменьшается; в) вероятность образования замкнутых пор уменьшается. Изображенная на рис. 4.2 схема [1] хорошо объясняет широкий набор пор разных размеров, который наблюдался для глуховского каолинита [7]. К жестким слоистым минералам относятся также слюды, пирофиллит, тальк.

Типичными представителями слоистых минералов с расширяющейся решеткой являются монтмориллонит и вермикулит. В них смежные слои (толщиной около 10 \AA) в каждой частице-пластинке (с базисным размером $1000\text{--}5000 \text{ \AA}$ и толщиной $250\text{--}400 \text{ \AA}$) менее прочно связаны друг с другом, и молекулы полярных адсорбатов, таких как вода, спирты и амины, способны внедряться между ними, образуя один или несколько молекулярных слоев, и раздвигать их, значительно увеличивая ширину межслоевого пространства [7]. Бидисперсная структура этих минералов образована первичными щелевидными порами переменной ширины и вторичными порами, образованными пространством между пластинчатыми кристаллами. Оба вида пористости имеют совершенно различный характер. Если структура вторичных пор близка к изображенной на рис. 4.2, то первичные поры имеют четкую щелевидную форму, представляя зазоры между параллельными плоскостями смежных слоев, практически не ограниченные с торцов. Некоторое осложнение этой простой геометрической формы вызывает наличие в межслоевом пространстве крупных гидратированных ионов (в монтмориллоните главным образом кальция), которые, возможно, являются связующими звеньями между слоями. Однако блокированной ими поверхностью в большинстве случаев можно пренебречь.

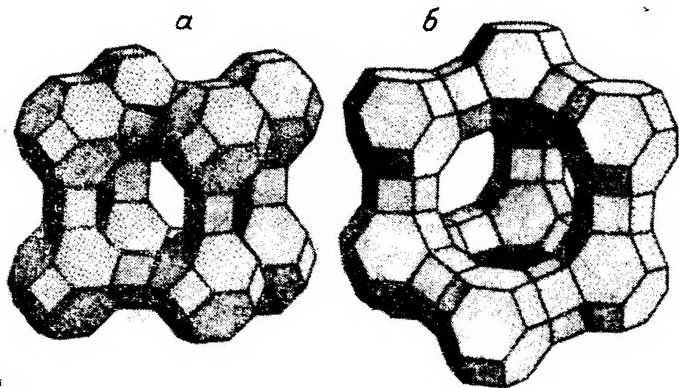


Рис. 4.3. Модели ячеек в цеолитах А (а) и Х (б) [11].

Ширина первичных микропор при внедрении между слоями монтмориллонита молекул воды составляла около 10 \AA , в случае вермикулита — около 6 \AA [7], что при толщине элементарного слоя монтмориллонита $9,4 \text{ \AA}$ и вермикулита $9,2 \text{ \AA}$ соответствует геометрической удельной поверхности около $700 \text{ м}^2/\text{г}$, имеющей значение лишь при адсорбции полярных адсорбатов. Удельная поверхность вторичных мезопор, зависящая от размера частиц и их упаковки, определенная по адсорбции различных углеводородов, составляла от 40 до $70 \text{ м}^2/\text{г}$ для монтмориллонита и $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$ для вермикулита. Эффективные радиусы пор были около 100 и 50 \AA соответственно [7]. Эти данные показывают, что наибольшее значение для рассматриваемых минералов имеет поверхность щелевых микропор, которая, однако, доступна лишь адсорбатам с малыми полярными молекулами. Значительно меньшая, но более «универсальная» по отношению к молекулам любой природы поверхность самих пластинок развита сравнительно слабо. Нужно отметить, что сорбционные свойства этих минералов, обусловленные первичной пористостью, в значительной степени зависит от химической природы обменных катионов [8].

Обширную и очень важную группу природных и синтетических трехмерных алюмосиликатов составляют

цеолиты [10, 11]. В них трехмерный алюмосиликатный каркас шит прочными ковалентными связями. В цеолитах пористое пространство образуется за счет пустот и каналов непосредственно в самой кристаллической структуре. «Эти пустоты образуют в каркасных структурах цеолитов единую связанную систему регулярных каналов и полостей, геометрия которых — форма, максимальные и минимальные сечения, суммарные объемы, ориентация и расположение в кристаллической решетке — различна у разных цеолитов» [11]. Для примера на рис. 4.3 изображены модели структуры цеолитов А и Х. Основным структурным элементом в них являются кубооктаэдры, каждый из которых состоит из 24 кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров. Именно рыхлая упаковка кубооктаэдров и приводит к появлению свободного пространства между ними, форма и размеры которого зависят от типа упаковки. В цеолитах типа А кубооктаэдры образуют простую кубическую упаковку (координационное число равно шести). Между восемью кубооктаэдрами элемента этой упаковки име-



Рис. 4. 4. Микрофотография декорированных кристаллов галлуазита [5].



Рис. 4.5. Микрофотография хризотилового асбеста [4]. Стрелкой показана расколота полая трубка.

ется полость, доступ в которую лимитируется шестью каналами с размером сечения $4-5 \text{ \AA}$ в зависимости от природы катиона. В цеолитах типа X кубооктаэдры упакованы с координационным числом 4, т. е. более рыхло, и размер сечения каналов в них равен $7,5 \text{ \AA}$. Цеолиты представляют исключительно редкий и ценный для исследователя случай геометрически правильной, строго повторяющейся структуры пор молекулярного размера. Кристаллы цеолитов почти всегда

формируются с помощью связующего в более крупные вторичные частицы. Поэтому кроме первичной микропористой структуры в этом случае развита структура значительно более крупных вторичных пор, размер которых зависит от размера кристаллов и их упаковки.

В группе волокнисто-трубчатых минералов кристаллы имеют вытянутую форму волокон, трубок или игл. Кристаллы галлуазита (рис. 4.4) представляют сравнительно короткие, часто ограненные снаружи, полые трубки с довольно значительным внутренним диаметром от 100 до 1000 \AA [7, 12]. Длинные волокна хризотилового асбеста (рис. 4.5) с внутренними каналами диаметром 25 \AA упакованы в пачки [13]. В игольчатых кристаллах палыгорскита и сепиолита имеются продольные цеолитные каналы сечением $3,7 \times 6,4$ и $5,6 \times 11,0 \text{ \AA}$ соответственно [14]. Все эти минералы образуют бипористую структуру, в которой первичные поры представляют цилиндрические или прямоугольные каналы внутри кристаллов, вторичные поры большего размера образованы

пространством между кристаллами. Размер и форма вторичных пор зависят от размеров кристаллов и типа их упаковки (продольной или беспорядочной).

Наибольшее значение в адсорбции и катализе имеют синтетические дисперсные и пористые материалы. Ниже рассмотрено геометрическое строение наиболее важных адсорбентов и катализаторов.

1.2. Черные и белые сажи, аэросилы

Эта группа минералов имеет сходное геометрическое строение. Черные сажи, продукт неполного сгорания углеродсодержащих материалов, состоят в основном из углерода, который образует частицы практически шарообразной формы (рис. 4.6, *а*). Детальное исследование обнаружило их тонкую структуру в виде параллельно-слоевых групп углерода [16] — псевдографитовых кристаллитов. По современным представлениям [16, 17], их упаковка частично ориентированна с образованием приблизительно концентрических слоев, плоскости которых параллельны поверхности частицы, и лишь ближе к центру ориентация кристаллитов приобретает более случайный характер. Существует мнение, что промежутки

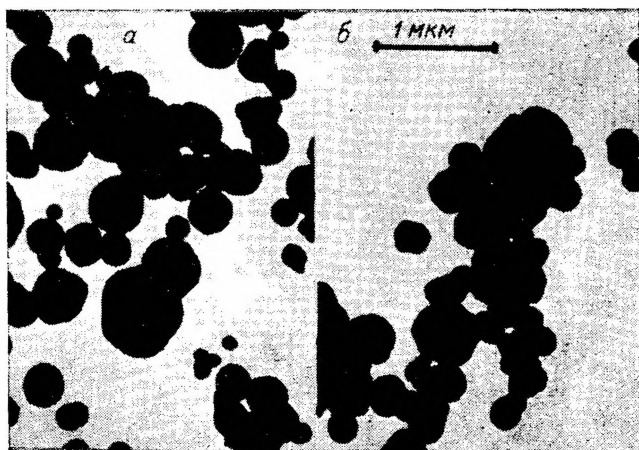


Рис. 4.6. Микрофотографии исходной термической сажи (*а*) и прокаленной при 2700°C (*б*) [15].

между кристаллитами частично заполнены аморфным углеродом [16], однако оставшееся между ними пространство создает внутреннюю очень тонкую первичную пористость (с размером пор порядка $5\text{--}15\text{ \AA}$), которая присуща почти всем видам саж и наиболее развита в канальных сажах. Хотя некоторые исследователи [17, 18] считают, что эти микропоры имеют щелевидную форму, трудно представить, как могут образоваться такие поры в результате случайной (в пределах данного слоя) упаковки [16] сравнительно малых кристаллитов в сферической частице. Характер пор в саже, вероятно, ближе к схеме, изображенной на рис. 4.2. При графитировании сажи упорядоченность в расположении кристаллитов увеличивается, первичная пористость исчезает и частицы приобретают форму полиэдров (см. рис. 4.6, б).

Частицы сажи связаны в цепочки либо общими кристаллитами, либо немногими химическими связями [17] и образуют рыхлый пространственный каркас [19] с большими вторичными макропорами. Наблюдаемые невооруженным глазом крупинки сажи в действительности представляют собой крупные частицы, составленные из огромного числа первичных глобул. Так, одна макрочастица сажи Сферон-6 размером $0,1\text{ мм}$ состоит из более чем 10 миллиардов глобул диаметром около 300 \AA . Размер глобул в разных сортах саж варьирует от 90 до 6000 \AA . При рыхлой их упаковке (среднее число касаний между двумя и тремя) эффективный диаметр макропор, образованных промежутками между первичными частицами, значительно больше, чем размер глобул.

Аэросилы получают сжиганием кремнийорганических соединений. Они состоят из непористых сферических частиц дегидратированного кремнезема размером до 150 \AA , очень рыхло связанных в пространственную сетку со свободным объемом между глобулами, превышающим объем самих частиц в 20—40 раз [20]. Эта структура напоминает структуру сажи, но значительно более рыхлая.

Белые сажи, получаемые в очень больших количествах методом осаждения и используемые наряду с аэросилом и сажой в качестве активных наполнителей поли-

меров, в основном в шинной промышленности, имеют несколько иную химическую и геометрическую структуру. В отличие от аэросила они состоят из гидратированного кремнезема, форма их частиц может отличаться от сферической, а сами частицы имеют внутреннюю пористость, доступную для молекул благородных газов, но практически бесполезную для усиливающего действия из-за недоступности пор для макромолекул полимеров [17].

1.3. Ксерогели различной химической природы

Имеется множество пористых материалов, получаемых методами коллоидно-химического осаждения. Эволюция системы на всех трех стадиях получения (золь \rightarrow гидрогель (лиогель) \rightarrow ксерогель) позволяет лучше понять ее геометрическое строение. По Берестневой и Каргину [21], как правило, частицы свежеполученного золя являются аморфными, имеющими сферическую форму (рис. 4.7). Лишь последующая кристаллизация превращает их в ограненные частицы. Скорость кристаллизации зависит от температуры и химической природы системы. При комнатной температуре на стадии аморфного состояния частицы золя двуокиси титана остаются 1—2 ч, золь кремневой кислоты, сернистого мышьяка, алюмокремневого геля — от одного года до нескольких лет. Застудневание связывает мицеллы золя в рыхлый каркас, структура которого может представлять подобно саже пространственную сетку связанных

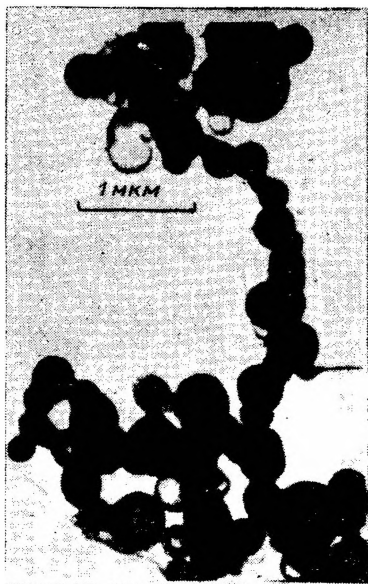


Рис. 4.7. Микрофотография золя двуокиси титана [82].

друг с другом первичных частиц [4] либо, как считают в работах [22, 23], состоять из агрегатов случайно упакованных частиц, покрытых сольватной оболочкой. Вероятно, обе точки зрения правомерны для различных по природе систем. В образовавшемся гидрогеле (лиоцеле) процесс старения приводит к перераспределению вещества таким образом, что частицы сближаются и в ряде случаев укрупняются, а их контакты срастаются. Это упрочняет скелет геля, уменьшает его дисперсность и пористость. При высушивании гидрогеля его каркас сжимается. Степень деформации зависит от соотношения капиллярных сил и противодействующей им прочности скелета геля. Пористость ксерогеля, полученного высушиванием свежего гидрогеля, может достигать значений, соответствующих плотным упаковкам частиц (30—40%); сушка сильно состарившихся гедрогелей приводит к рыхлым упаковкам частиц (пористость 75—85%). Если избежать сжатия каркаса гидрогеля при высушивании,

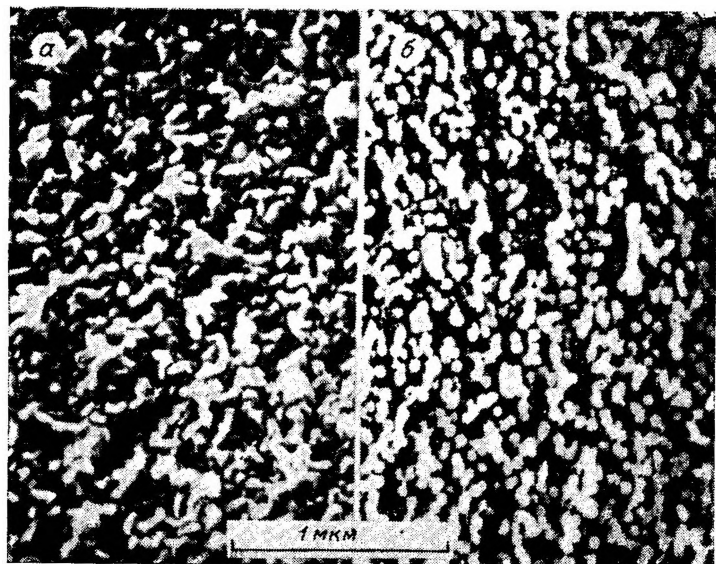


Рис. 4.8. Микрофотографии реплик с поверхности сколов крупнопористого силикагеля (а) и алюмосиликатного катализатора (б) [26].

применяя специальную методику удаления интермицеллярной жидкости [24, 25], можно сохранить очень рыхлую структуру гидрогеля. Такой аэрогель имел пористость 98—99%.

Таким образом, готовый ксерогель — корпускулярная система, состоящая из сферических (аморфных) или ограненных (кристаллических) частиц, связанных в пространственный каркас большей или меньшей плотности. Как и многие аморфные ксерогели, силикагель и алюмосиликагель состоят из глобул (рис. 4.8) [27—29]. Изменяя условия осаждения и старения коллоидных систем, можно получить гели с аморфными и кристаллическими частицами различной формы. Приготовленные при определенных условиях гели окиси железа составлены из пластинчатых частиц, окиси вольфрама — из стержнеобразных [30], сульфата бария — веретенообразных [31], пятиокиси ванадия — палочкообразных и нитевидных частиц [16]. Различные модификации гелей гидроокиси алюминия в зависимости от кристаллической структуры, условий и продолжительности старения имели разнообразную форму частиц: в виде глобул, призм, пирамид, игл [16].

1.4. Продукты топохимических реакций

Большой класс пористых тел получается в результате топохимических реакций, когда плотность твердого продукта реакции больше плотности исходного твердого вещества [32]. Примерами являются диссоциация карбонатов, окислов, сульфидов, восстановление окислов, дегидратация гидроокисей металлов. Очень часто при этом внешние размеры и форма исходных кристаллов сохраняются (псевдоморфизм), и изменение плотности приводит к появлению пористости внутри частиц. Форма образующихся пор зависит от кристаллографической структуры и взаимного расположения частиц исходной и конечной фаз, условий превращения и других факторов. Удельная поверхность при таком превращении возрастает во много раз.

При этом можно выделить два типичных случая. Если исходное вещество и конечный продукт имеют сложное строение, образующееся вещество состоит из слоев, разделенных ясно выраженными щелевидными порами,

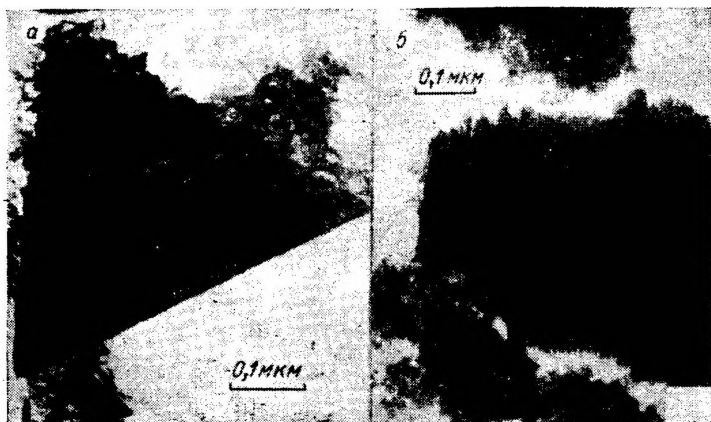


Рис. 4.9. Микрофотографии исходного (а) и дегидратированного (б) байерита [33, 34].

часто проходящими через весь кристалл. По мнению Де Бура [33], слои связаны друг с другом остатками незакристаллизовавшегося в новую фазу аморфного вещества. Предотвращать распад кристалла по щелям может также наличие обменных катионов, примесей или дефектность кристаллической решетки, приводящая к частичной накладке в отдельных местах смежных слоев.

Другая структура возникает, когда образующаяся в результате топохимической реакции новая фаза кристаллизуется в виде отдельных блоков — кристаллитов. Их расположение и ориентация определяются локализацией зародышей новой фазы, механизмом кристаллизации, преимущественными направлениями роста граней, подвижностью блоков. Образующаяся при этом структура пор, вероятно, носит лабиринтообразный характер в виде промежутков между блоками новой фазы, форма и взаимное расположение которых определяются перечисленными условиями. Приведем несколько примеров.

При дегидратации крупных по размеру призм или пирамид байеритной гидроокиси алюминия, как показало адсорбционное, электронно-микроскопическое, рентгеновское и оптическое (двойное лучепреломление) исследования [33—39], в них образуется тонкая щелевидная пористость (рис. 4.9). За счет этого удельная поверх-

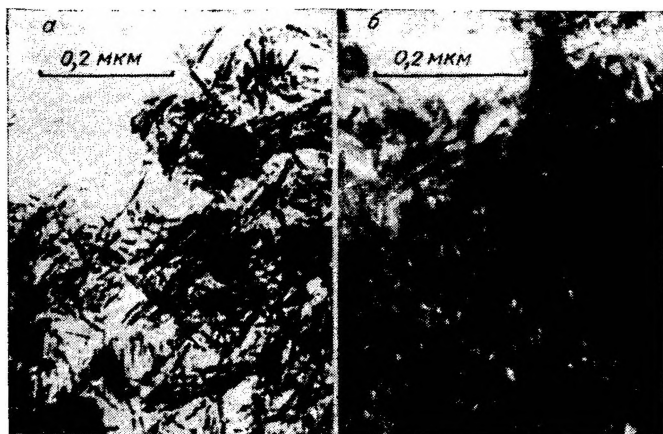


Рис. 4.10. Микрофотографии иголок исходного (а) и дегидратированного (б) бемита [34].

ность образцов увеличивается более чем на порядок, а при дальнейшем повышении температуры снова уменьшается за счет спекания. Полученная окись алюминия имеет бипористую структуру, в которой первичные плоскощелевидные поры имеют ширину 8—10 Å [38], а вторичные, очень крупные поры порядка нескольких тысяч ангстрем [37], представляют промежутки между псевдоморфными частицами [35].

Обезвоживание мелких игольчатых кристаллов бемитной гидроокиси алюминия (рис. 4.10) практически не изменяет их удельной поверхности [35, 38], что, по-видимому, свидетельствует о плотной упаковке в тонких иглах блоков новой фазы, размер которых соизмерим с толщиной игл. Действительно, для одного из образцов, изученных в работах [36, 37], иглы бемита и полученной из него окиси алюминия имели одинаковую поверхность 210 м²/г, а толщина игл по электронно-микроскопическим снимкам была 50 Å в сравнении с рассчитанной по удельной поверхности толщиной 55 Å при размере кристаллитов (оцененном из рентгеновских данных) 60 Å. Для другого образца поверхность 140 м²/г исходного и конечного продуктов также совпадала, а толщи-

на игл, оцененная по упомянутым двум методам, была соответственно 80 и 90 Å в сравнении с размером кристаллитов 75 Å. При дегидратации крупных хорошо окристаллизованных частиц бемита поверхность возрастала в 1,5—2 раза [38, 39], т. е. в этом случае, как и для байерита, образовывалась внутренняя пористость в значительно более толстых иглах, поперечное сечение которых состояло из нескольких первичных блоков.

Сходную картину образования внутренней пористости наблюдали в иглах гидроокиси железа при прокаливании ее до 300° и превращении в окись [34, 40, 41]. Сравнительным адсорбционным методом [42], являющимся дальнейшим развитием *t*-метода Де Бура и Липпенса [43], удалось определить полную адсорбционную емкость по азоту и четыреххлористому углероду образовавшихся микропор, а также приблизительно оценить их объем. Анализ кристаллографической структуры исходной гидроокиси и полученной окиси железа показал, что микропоры представляют зазоры между приблизительно параллельно расположенными блоками — кристаллитами новой фазы, лабиринтообразно соединенные друг с другом. Эта система также дает пример бипористой структуры с первичными микропорами в иглах размером 6—15 Å и вторичной мезопористостью (с эффективным диаметром пор 450 Å), образованной при формовке промежутками между беспорядочно упакованными иглами. Интересно, что изменение pH осаждения и старения от 12 до 8 приводит к иному характеру кристаллизации и вместо игольчатых кристаллов в первом случае (рис. 4.11, *а, б*) образуется структура беспорядочно упакованных непористых толстых дисков окиси железа (рис. 4.11, *в*), промежутки между которыми образуют систему пор, близкую к глобулярным структурам.

Еще один пример относится к окиси магния, которая получалась прокаливанием гидроокиси в одном случае и карбоната (магнезита) — в другом. Формованный осадок гидроокиси магния, по данным работ [44, 45], состоит преимущественно из гексагональных пластинок с базисным размером 600 Å и толщиной 100 Å (рис. 4.12). Можно предполагать, как и в ранее рассмотренных слу-



Рис. 4.11. Микрофотография частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученной двумя способами.

а — прокаливанием при 250° гидроокиси, осажденной при pH 12 и температуре 80° ; *б* — увеличенное изображение иглол; видна тонкая структура, образованная мелкими кристалликами гематита; *в* — осаждением при pH 8 и температуре 80° .

чаях, частично ориентированную укладку пластинок с прилеганием их базисных плоскостей друг к другу и случайную их ориентацию в пределах каждого слоя. В результате наложения пластинок их геометрическая поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$ частично блокирована, и доступная для молекул азота поверхность имеет величину $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Преобладающий эффективный диаметр пор 450 \AA при рыхлой упаковке (пористость ϵ равна 0,6) пластинок

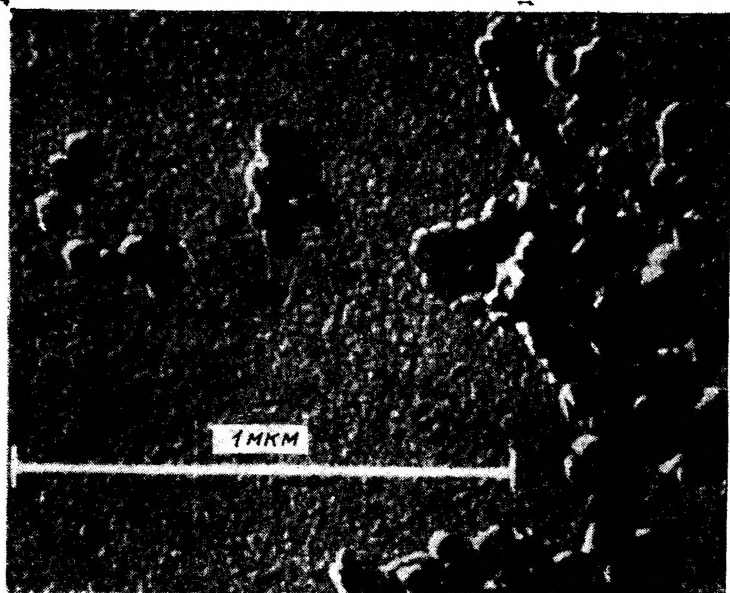


Рис. 4.12. Микрофотография диспергированных образцов гидроксида магния [45].

размером 600 \AA соответствует ожидаемой по схеме (см. рис. 4.2) величине. Псевдоморфный переход гидроксида в окись при 350° сопровождается трехкратным увеличением формально определенной по адсорбции азота поверхности в результате образования микропор в пластинках, представляющих промежутки между кристаллитами новой фазы. О форме и размерах пор ничего сказать нельзя даже предположительно, так как форма и ориентация кристаллитов пока не исследованы. Можно отметить только, что размер микропор во всяком случае меньше 15 \AA , поскольку их образование не сопровождается появлением гистерезиса на изотермах адсорбции пара бензола.

Структура окиси магния, полученной прокаливанием магнезита, изучена в работе [46] комплексно несколькими методами (адсорбционным, капиллярно-конденсационным, оптическим, рентгеновским). В интервале температур $400\text{--}600^\circ$ происходило псевдоморфное превраще-



Рис. 4.13. Микрофотография реплики с поверхности восстановленного монокристалла Fe_3O_4 [33].

ние MgCO_3 и MgO . За счет образования внутрикристаллической пористости удельная поверхность возрастала с 2,9 до $115 \text{ м}^2/\text{г}$ при 550° , а затем снова уменьшалась до $33 \text{ м}^2/\text{г}$ при 800° в результате спекания. Благодаря значительному изменению плотности объем образовавшихся первичных пор был велик ($\epsilon \approx 60\%$). В отличие от рассмотренных выше случаев они являются мезопорами со средним радиусом в момент образования 40 \AA , увеличивающимся при спекании до 180 \AA . Сопоставление разных методов позволило заключить, что упаковка первичных кристаллитов в этом случае беспорядочна и довольно рыхла, следовательно, блокировка их поверхности минимальна. Поры представляют зазоры между случайно ори-

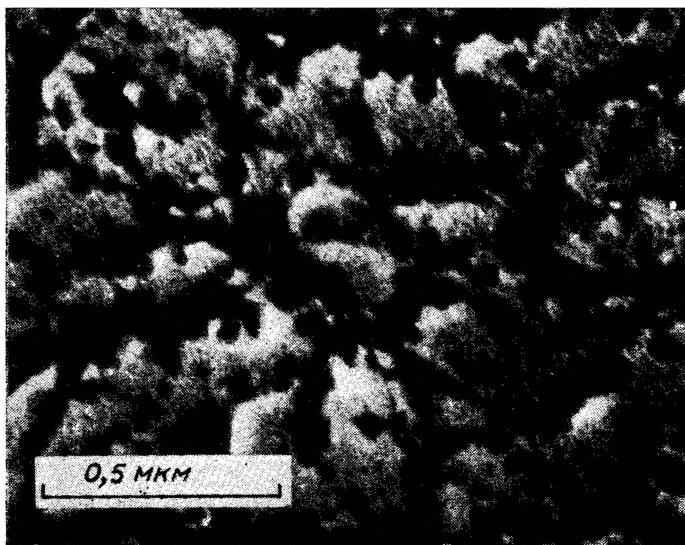


Рис. 4.14. Микрофотография реплики с поверхности активного угля [16].

ентированными частицами с чередующимися расширениями и сужениями. В данной работе авторам удалось определить усадку первичных кристаллов магнезита. При фазовом превращении она оказалась близкой к 5%, т. е. псевдоморфизм в этом случае нельзя назвать идеальным. Прокаливание при более высоких температурах увеличивало усадку вплоть до 20% при 800° за счет «выхода» пор к наружной поверхности частиц при спекании [47].

Результатом топохимических реакций может быть также губчатая структура пор. На микрофотографии реплики с поверхности восстановленного монокристалла Fe_3O_4 (рис. 4.13) видны выходы крупных пор круглого сечения.

Особое значение имеют процессы получения и активирования угля. При сухой перегонке дерева, торфа, скорлупы орехов часть вещества разлагается и удаляется из реторты в виде парогазовой смеси сложного состава, оставшийся уголь представляет высокопористый продукт. В процессе активирования ископаемых углей или углей растительного происхождения они обрабатываются окисляющими агентами (парами воды или CO_2) при темпера-

турах несколько ниже 1000° . В результате выгорания части углерода дополнительно образуется разветвленная сеть пор. По современным воззрениям [16, 48], активные угли, принадлежа к группе графитовых тел, имеют в качестве структурных элементов кристаллиты, представляющие пакеты из нескольких, приблизительно параллельных графитовых слоев. Они имеют размеры $10 \times 20 \text{ \AA}$. Однако только часть геометрической поверхности ($2000 \text{ м}^2/\text{г}$), соответствующей этим размерам, доступна адсорбируемым молекулам. Обычно измеряемая удельная поверхность активных углей значительно меньше ($400\text{—}900 \text{ м}^2/\text{г}$) из-за взаимного блокирования части поверхности кристаллитов в местах их примыкания друг к другу. Вольф [49] считает, что микропоры имеют в основном щелевидную форму; их ширина, по его оценке, варьирует от 4 до 10 \AA .

В работах Дубинина с сотр. [50] подробно исследованы сорбционные свойства активных углей. Найдено, что большинство их имеет бипористую структуру: микропоры с эффективным радиусом меньше 10 \AA и макропоры с радиусом от 5000 до $20\,000 \text{ \AA}$. Мезопоры в обычных углях мало развиты. При активации объем микропор уменьшается, объем мезопор возрастает. Эти наблюдения находятся в соответствии с представлениями о реальной структуре активных углей. Микропоры образованы промежутками между кристаллитами, макропоры и переходные поры возникли в результате газовой выделения при активации и имеют форму каналов переменного сечения [16]. Одна из микрофотографий активного угля показана на рис. 4.14.

1.5. Другие пористые материалы

Воздействием кислот на натриево-боросиликатное стекло удаляется натриево-боратный компонент и остается кремнеземный остов. В полученных таким образом пористых стеклах их губчатая пористая структура тесно связана с составом и структурой исходного стекла и условиями его варки. Исходное стекло должно быть двухфазным, а каждая фаза — пространственно непрерывной. Ждановым [51] показано, что вариация указанных

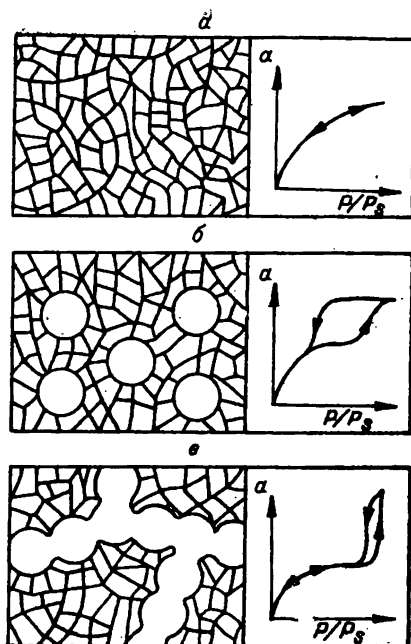


Рис. 4.15. Типы структур в пористых стеклах [51].

a — микропористая структура; *б* — структура бутылкообразных пор с очень узкими горлами; *в* — бипористая структура из микропор и крупных пор. Справа приведены типичные для каждого случая изотермы адсорбции пара воды.

факторов позволяет получать очень широкий набор пористых структурной фазы входит окитур. Если в состав боратсел SiO_2 , то при ее растворении кислотами образуются большие полости, а содержащаяся в ней двуокись кремния полимеризуется и осаждается в этих полостях в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема. В результате получается своеобразное сочетание крупнопористой губчатой структуры основного кремнеземного остова с тонкой корпускулярной структурой осадка. При обработке таких пористых стекол щелочами высокодисперсный кремнезем растворяется в первую очередь и образуются макропористые стекла. Размер и объем их пор регулируют разной

степенью растворения щелочью стенок пор [52].

Получение микропористых и бипористых стекол разной структуры основано на сочетании в структуре исходного стекла сплошной борокислородной сетки и отдельных включений боратной фазы. Если в исходном стекле имеется только борокислородная сетка, при ее растворении получается чисто микропористая структура (рис. 4.15, *a*); при наличии отдельных включений боратной фазы образуются бутылкообразные поры с широкими полостями и очень узкими горлами (рис. 4.15, *б*). Наконец, при слиянии включений конечная бипористая структура состоит из крупных пор и отходящих от них узких микропор (рис. 4.15, *в*). Фазовое разделение в ис-

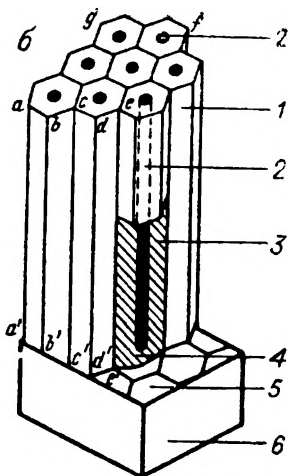


Рис. 4.16. Микрофотография реплики с продольного (вдоль ячеек) скола анодной окисноалюминиевой пленки (а) и схематическое изображение структуры пленки (б) [16, 53].

1 — ячейка пленки; 2 — пора; 3 — стенка поры; 4 — дно поры; 5 — отпечатки ячеек на поверхности алюминия; 6 — маточный слой алюминия.

ходном стекле, определяющее конечную структуру пористого стекла, регулируется температурой и временем нагрева.

При действии серной и хромовой кислот на анодные окисные пленки алюминия часть вещества растворяется и оставшаяся пленка (рис. 4.16) имеет удивительно правильную систему закрытых с одного конца цилиндрических пор.

Важную роль в катализе играют так называемые скелетные катализаторы, которые получают удалением одного или нескольких компонентов сплава с образованием пористого металла. Например, выщелачивание никель-алюминиевого сплава гидроокисью калия приводит к полному или частичному удалению алюминия, в результате получается пористый никелевый катализатор Ренея. Геометрическая структура скелетных катализаторов, как показывает обзор [54], довольно сложна и во многом не изучена.

В процессах кристаллизации из растворов или паровой фазы промежутки между полученными кристаллами



Рис. 4.17. Микрофотография пленок напыленной платины [56].

образуют систему пор. При вакуумной сублимации фтористого кальция на стекле получается пленка, имеющая поверхность несколько сотен квадратных метров на грамм [55]. Структура напыленной на стекло платиновой пленки показана на рис. 4.17.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ

Предложенные ранее классификации пористых тел основывались главным образом на опытных данных по размеру пор или однородности пористой структуры. Фактически в них не отражались происхождение и строение пористых систем. Так, Дубинин [50] делит поры в твердых телах на макропоры с эффективным радиусом $r_{эф} > 1000 \text{ \AA}$, мезопоры ($15 < r_{эф} < 1000 \text{ \AA}$) и микропоры ($r_{эф} < 15 \text{ \AA}$). Эта классификация тесно связана с

возможностями адсорбционного метода исследования: $r_{эф} = 1000 \text{ \AA}$ обычно соответствует предельному размеру, а $r_{эф} = 15 \text{ \AA}$ — минимальному размеру пор, измеряемому в адсорбционной аппаратуре методом капиллярной конденсации. Вне этих пределов макропоры изучаются методом ртутной порометрии, микропоры — адсорбционными методами, не связанными с явлением капиллярной конденсации. Киселев [57] на основе различий формы изотерм адсорбции выделяет непористые, однородно-крупнопористые, однородномелкопористые и неоднороднопористые твердые тела.

Классификация пористых тел, основанная на их строении [58, 59], делит их на корпускулярные и губчатые системы. Как видно из приведенных в разделе 1 данных, в большинстве случаев поры образованы промежутками между частицами пористого тела. В таких корпускулярных структурах форма пор зависит от формы частиц и их взаимного расположения, а размеры пор обусловлены размерами частиц и плотностью их упаковки. Чем больше частицы и чем рыхлее они упакованы, тем больше размер пор. В наиболее простом, но довольно распространенном случае (многие аморфные ксерогели, сажа, аэросилы) частицы имеют сферическую форму и образуют глобулярную структуру. В губчатых структурах поры представляют каналы, полости или пустоты в сплошном твердом теле. Большая часть этих тел имеет ячеистое строение, в котором пустоты-ячейки соединены друг с другом более узкими проходами (бутылкообразные поры). Очень часто каждая ячейка-пора в такой структуре сообщается с соседними через несколько проходов-горл. Наиболее типичным представителем этого класса являются пористые стекла.

Кроме этих двух основных классов можно выделить еще два, а именно: класс регулярных структур (пористые кристаллы, анодные окисноалюминиевые пленки) и класс смешанных структур [1]. В последнем комбинируются два вида пор. Губчатые поры могут пронизывать отдельные частицы; промежутки между этими частицами образуют систему пор корпускулярной структуры. Примером служат порошки из пористых частиц самого различного происхождения. Возможна и другая комбинация, такая, как в активном угле: широкие поры пере-

менного сечения (губчатые поры) проходят в разных направлениях через гранулу угля; промежутки между этими каналами сложены из множества мелких кристаллитов и образуют корпускулярную систему. Наконец, еще один пример привел Жданов [51] для пористых стекол: в их широкопористой губчатой структуре имеются отложения высокодисперсного кремнезема, образующие тонкую корпускулярную структуру.

Исирикяном [60] перечислен ряд других признаков, по которым можно классифицировать пористые тела: состояние вещества (аморфное или кристаллическое), жесткость скелета (жесткий или набухающий), форма частиц, форма пор, знак кривизны поверхности. Классификации пористых материалов по их строению и размеру пор являются, вероятно, наиболее общими и важными с точки зрения научной и практической ценности.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

В связи с многообразием пористых структур возникает важный вопрос о их моделировании. Правильно выбранная модель дает возможность количественно характеризовать изучаемую реальную пористую систему, не пригибая к чрезмерно сложному математическому аппарату. Это достижимо, если выбран такой оптимум, при котором модель не очень сложна, но вместе с тем достаточно близка к оригиналу. Рациональное моделирование необходимо при построении явлений или процессов, происходящих в реальных системах.

До недавнего времени в обширной литературе, посвященной изучению структуры пористых тел, за основу была принята практически лишь одна модель — цилиндрических капилляров. Такое положение два-три десятилетия назад было естественным при почти полном отсутствии надежных данных о реальном строении пористых тел. Использование этой наиболее простой модели давало грубое, но все же количественное представление о распределении размеров пор в твердом теле.

Современное состояние наших знаний о структуре пористых материалов и современные возможности ее исследования комплексом различных методов, в том числе методом электронной микроскопии, дают возмож-

Основные модели пористых материалов

| Наименование модели | Примеры описываемых моделью систем |
|-------------------------------------|---|
| Глобулярная модель | Сажи (в. п.), аэросилы, аэрогели, различные ксерогели с аморфными частицами, песок, грунты, кирпич и другие системы |
| Модель пор между круглыми дисками | Каолинит, дикиит, тальк, пирофиллит, слюды, монтмориллонит (в. п.), вермикулит (в. п.), сажи (п. п.), гидроокись магния, окись магния (в. п.), модификация окиси железа, графит, окись графита, различные порошки из пластинчатых кристаллов |
| Модель пор между многогранниками | Активированный уголь (п. п.), окись железа (п. п.), окись магния (п. п.), байерит, η - Al_2O_3 (в. п.), пористые кристаллы, металлические напыленные пленки |
| Модель щелевидных пор | Монтмориллонит (п. п.), вермикулит (п. п.), η - Al_2O_3 (п. п.), первичные поры в разных кристаллах слоистого строения |
| Модель пор между круглыми стержнями | Гели пятиокиси ванадия, бемит, γ - Al_2O_3 , модификация окиси железа (в. п.), гели окиси вольфрама, двуокись циркония, палыгорскит и сепиолит (в. п.), хризотилковый асбест (в. п.), энделлит и галлуазит (в. п.), бумага, фильтры, пряжа |
| Модель цилиндрических капилляров | Энделлит, галлуазит (п. п.), палыгорскит и сепиолит (п. п.), анодные окисно-алюминиевые пленки, хризотилковый асбест (п.п.), сосуды животных и растительных организмов, некоторые пористые стекла |
| Модель бутылкообразных пор | Активированный уголь (мезо- и макропоры), пористые стекла, восстановленная окись железа, скелетные катализаторы |

Примечание. Обозначения п. п. и в. п. соответствуют первичной и вторичной пористости.

ность более точного моделирования. По-видимому, в настоящее время можно значительно улучшить теоретическое описание пористых тел, применяя семь моделей (табл. 4.1). Они охватывают практически все известные пористые материалы и соответствуют современным возможностям их математического описания.

Большинство пористых материалов имеет корпускулярное строение. Они могут быть описаны первыми пятью моделями (см. табл. 4.1) и частично шестой (для некоторых глинистых минералов). Губчатые структуры описываются в основном последними двумя моделями. Вероятно, наиболее простой и универсальной для корпускулярных структур является глобулярная модель: ее можно грубо описывать и многие кристаллические корпускулярные системы, состоящие из частиц не очень плоской и вытянутой формы. Она будет более подробно рассмотрена далее. Модель щелевидных [61, 62] и цилиндрических пор описана в литературе, причем особенно подробно разработана последняя, ей посвящено множество работ (см., например, [62—66]). Пока еще очень грубая модель пор между беспорядочно расположенными стержнями предложена в работе [67]. Модель пор между продольно уложенными стержнями [68] кратко описана ниже. Вероятно, модель пересекающихся сферических полостей, использованная Ждановым и сотр. [52] для описания макропористых стекол, имеет более общее значение и может служить моделью бутылкообразных пор во многих реальных губчатых системах. Остальные модели до сих пор использовались в основном лишь качественно. Некоторые подходы к количественному описанию даны в работе Фенелона и Заграфской [69].

3.1. Соотношение между размерами пор и частиц в моделях корпускулярных систем

В корпускулярных структурах имеется возможность найти связь между параметрами частиц и пор, воспользовавшись очевидным фактом, что доступная поверхность пор равна или составляет определенную часть геометрической поверхности частиц. Из сопоставления объема и поверхности частиц получается известное соотношение

$$S_q = K_q V_q / D, \quad (4.1)$$

где S_q — геометрическая поверхность частиц; V_q — их объем; D — характерный размер; K_q — фактор формы частиц [70]. Так как объем частиц в 1 г пористого тела

равен $1/\rho$, где ρ — истинная плотность, то (4.1) преобразуется в

$$S_q = K_q / \rho D. \quad (4.2)$$

Сопоставление объема V_n и поверхности S_n пор приводит к соотношению

$$S_n = K_n V_n / d, \quad (4.3)$$

где d — характерный размер пор; K_n — фактор формы пор. Если ввести γ — коэффициент доступности¹ и определить его, как долю геометрической поверхности частиц, которая доступна для молекул адсорбата определенного размера, то

$$S_n = \gamma S_q. \quad (4.4)$$

Подставляя в (4.4) значения S_q и S_n из (4.1) — (4.3), получаем

$$d = K_n V_n D / \gamma K_q V_q; \quad (4.5)$$

$$d = K_n \rho V_n D / \gamma K_q. \quad (4.6)$$

Если числитель и знаменатель в (4.5) разделить на $V_n + V_q$, то вместо объема пор и объема частиц в это выражение можно ввести пористость ϵ и долю заполнения η :

$$d = K_n \epsilon D / \gamma K_q \eta = K_n \epsilon D / \gamma K_q (1 - \epsilon). \quad (4.7)$$

Уравнения (4.5) — (4.7) имеют важное значение, так как позволяют численно связать геометрию пор с геометрией частиц. Из них видно, что размеры пор находятся в прямой зависимости от размеров частиц и плотности их упаковки (выраженной V_n и ϵ). Вместе с тем конкретная форма этой зависимости включает данные о форме частиц и пор (K_q и K_n) и степени блокирования поверхности частиц (γ) благодаря наложению (примыканию) их плоскостей или из-за частичной ее недоступности в микропорах для молекул адсорбата. В этом последнем случае величины d , S_n и V_n в формуле (4.3) имеют смысл линейных, двумерных или объемных параметров пор, доступных для молекул адсорбата.

¹ Коэффициент доступности γ связан с коэффициентом блокирования Q , определенным в [71], соотношением $\gamma = 1 - Q$.

Факторы формы в разных моделях

| Геометрическая форма элемента модели | $K_{\text{ч}}, K_{\text{п}}$ |
|--|------------------------------|
| Щель, слой | 2 |
| Цилиндр, круглый стержень | 4 |
| Сфера, глобула. | 6 |
| Куб ($K_{\text{ч}}$) | 6 |
| Горла пор между глобулами ($K_{\text{п}}$) | 2,8 |

Нужно, конечно, иметь в виду, что здесь приведены соотношения параметров в однородной модели пористого тела. Они могут быть близки к средним параметрам реальных пористых материалов, если распределение размеров пор и частиц симметрично или находится в узком интервале значений.

Коэффициенты (факторы) формы пор и частиц для разных моделей приведены в табл. 4.2. Заметим, что простая геометрическая форма элементов частиц в модели (и простое определение $K_{\text{ч}}$) может сосуществовать со сложной формой элементов пор в ней, что приводит к трудностям в определении $K_{\text{п}}$, и наоборот. Только для некоторых моделей удалось просто получить $K_{\text{ч}}$ и $K_{\text{п}}$. Для более сложных случаев необходим дальнейший анализ.

3.2. Глобулярная модель корпускулярных пористых тел

Глобулярная модель — совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц, приблизительно эквивалентная по геометрическим, адсорбционным, диффузионным, механическим и иным свойствам рассматриваемому корпускулярному телу [72—75]. Главными параметрами модели выбраны диаметр глобул D и число контактов глобул с соседями n .

В корпускулярной системе промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В каждое расширение (полость поры) ведут несколько проходов (горл пор)

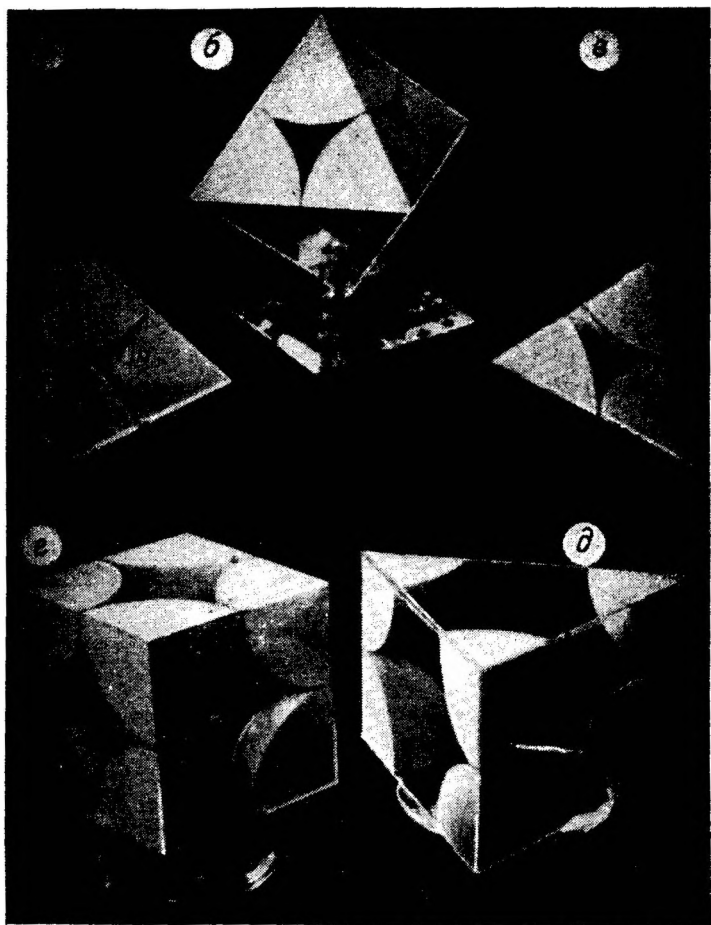


Рис. 4.18. Элементарные многогранники для правильных упаковок шаров.

Значения а — 12, тетраэдр; б — 12, октаэдр; в — 8; г — 6; д — 4.

из соседних расширений. Если вырезать области вокруг полостей пор так, что плоскости разреза пройдут через наиболее узкие сечения горла пор, то корпускулярное пористое тело окажется разбитым на элементарные ячейки, представляющие многогранники. Эти ячейки, как кирпичи в кладке, заполняют весь объем пористого тела.

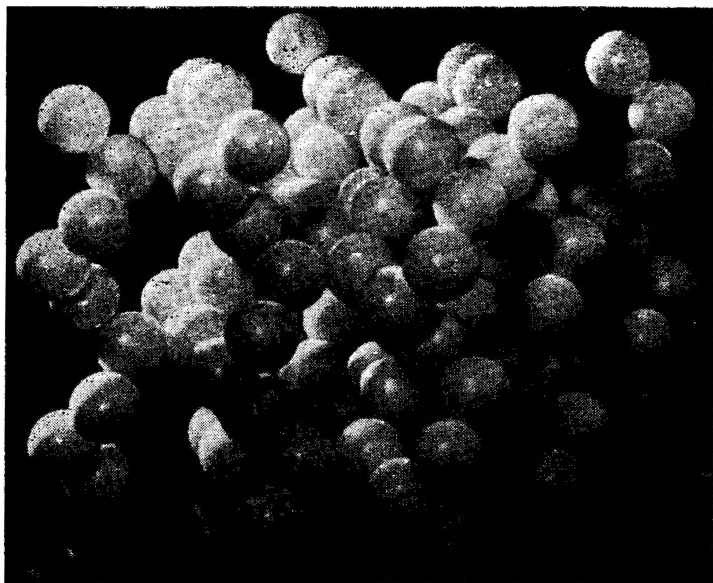


Рис. 4.19. Модель упаковки шаров Хиша и Лавса.

Число граней в каждой ячейке соответствует числу горл, соединяющих данную ячейку с соседними.

Для возможности математического описания сложной системы из большого числа разных по форме многогранников эта система заменяется моделью из определенным образом упакованных одинаковых шаров. В первом приближении можно использовать одну из моделей правильно упакованных шаров, ближайшую по значению пористости к рассматриваемой системе. Однако число правильных упаковок шаров ограничено. Элементарные многогранники этих упаковок представлены на рис. 4.18 для кубической гранецентрированной ($n=12$, $\epsilon=0,2595$), кубической объемно-центрированной ($n=8$, $\epsilon=0,3198$), простой кубической ($n=6$, $\epsilon=0,4764$) и тетраэдрической ($n=4$, $\epsilon=0,6599$) упаковок. На рис. 4.19 показан общий вид упаковки Хиша и Лавса [75] ($n=3$, $\epsilon=0,815$). На этих моделях видны узкие входы, ведущие во внутреннюю, более широкую полость элементарных пор. Эта дискретность возможных правильных упаковок делает

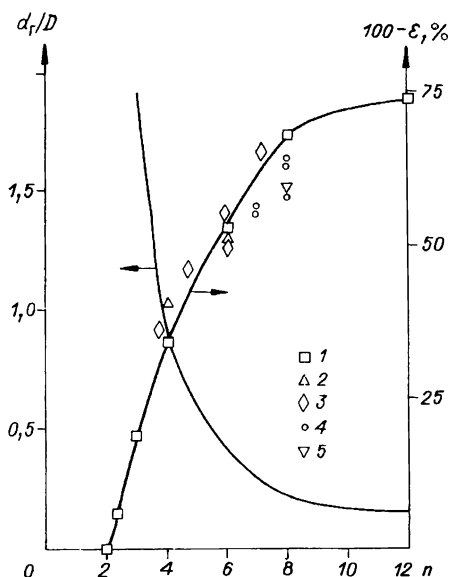


Рис. 4.20. Интерполяционные кривые зависимости степени заполнения $100 - \varepsilon$ и относительного размера горла пор d_r/D от числа контактов в глобулярной модели.

1 — расчетные точки для правильных упаковок шаров; 2—5 — данные работ [59, 74, 76, 77] соответственно.

описание корпускулярной системы ограниченным и довольно приближенным.

Однако если отойти от реального геометрического образа упаковок и считать, что свойства моделей могут плавно изменяться в соответствии с интерполяционной кривой, проведенной через точки, принадлежащие указанным правильным упаковкам, и экстраполированной в точку $n=2$, $\varepsilon=1$ через ряд точек для предложенной нами рыхлоупакованной модели [72], то будет получен бесконечный ряд квазиупаковок с непрерывно изменяющимися целыми и дробными числами касаний в интервале от 2 до 12, отвечающими любым значениям пористости от 1 до 0,26.

На рис. 4.20 представлены интерполяционные кривые, выражающие зависимость пористости и размера пор от числа касаний. Весьма важно было проверить их при-

годность для реальных систем. Экспериментальное исследование случайных упаковок стальных шариков [74] (полученные точки отмечены на рисунке ромбами) показало, что зависимость между пористостью и средним числом касаний близка к теоретической. При этом вариация n достигалась вибрацией и прессованием шариков, а также случайной упаковкой цепочек, склеенных из разного числа шариков. С помощью другой кривой определяется размер сужений d_r в разветвленной системе пор.

Каждая квазиупаковка шаров имеет вполне определенные геометрические параметры: диаметр глобул D , пористость ϵ , число касаний n , диаметр горла поры d_r , диаметр полости поры d . В зависимости от целей исследования и требуемой точности реальная корпускулярная система может быть заменена однородной моделью, в которой D и n постоянны, т. е. все элементарные квазиячейки одинаковы, или неоднородной моделью, в которой D постоянно, n — переменная величина, т. е. модель представляет совокупность квазиячеек, заданных кривой распределения.

При практическом использовании модели важное значение имеют следующие ее свойства: 1) главные параметры D и n независимы, т. е. n , V_n , ϵ не зависят от размера глобул (удельной поверхности S); 2) производный параметр модели d_r зависит от главных параметров по соотношению $d_r = 2,8V_n/S$; 3) форма и размер кольцевых пор (пространство вблизи точек контакта глобул) не зависят от ϵ , V_n , n , а определяются исключительно параметром D .

Однородная глобулярная модель. Число контактов n находится по интерполяционной кривой (см. рис. 4.20). Необходимую для этого величину ϵ получают из соотношения

$$\epsilon = V_n / (V_n + V_m) \quad (4.8)$$

Объем пор V_n и объем материала V_m находят из кажущейся и истинной плотности [78]. Диаметр глобул модели может быть найден из величины поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) и истинной плотности ρ ($\text{г}/\text{см}^3$):

$$D = 6 \cdot 10^4 / \rho S, \text{ \AA} \quad (4.9)$$

Размер сужений (горл пор) в модели можно определить несколькими способами, в том числе аналитически по формулам [73]

$$d_r = 2,8V_{\pi}/S; \quad (4.10)$$

$$d_r = \rho V_{\pi} D / 2,14 \quad (4.11)$$

или графически по интерполяционной кривой зависимости d_r/D от n (см. рис. 4.20). Формула (4.11) получена из (4.8) подставлением численных значений коэффициентов K_{π} и K_{γ} . Принято $\gamma = 1$.

Неоднородная глобулярная модель. Значение D определяется, как и для однородной модели. Распределение числа частиц по числам контактов находится исходя из очевидного соображения, что в системе одинаковых сферических частиц размер сужений между ними может изменяться исключительно за счет изменения плотности их упаковки. Следовательно, кривые распределения объема пор по их размерам в монодисперсных глобулярных системах отражают в конечном счете распределение числа частиц по числам контактов. Как известно, многие реальные адсорбенты с частицами коллоидных размеров, в том числе силикагели, действительно близки к монодисперсным [79]. Поэтому опытные кривые распределения объема пор, полученные методами капиллярной конденсации и ртутной порометрии, можно использовать для нахождения дифференциальной кривой распределения числа частиц по числам касаний [72, 73]. Для этого интегральная кривая $V=f(d)$ разбивается на участки. На каждом из участков поры размером до d_i до d_{i+1} имеют объем $(\Delta V_i)_{\pi}$. В этом интервале по рис. 4.20 числа контактов варьируют соответственно от n_i до n_{i+1} , имея среднее значение \bar{n}_i . Поскольку для \bar{n}_i (см. рис. 4.20) пористость равна ε_i , то для рассматриваемого интервала объему пор $(\Delta V_i)_{\pi}$ соответствует объем частиц

$$(\Delta V_i)_{\gamma} = (\Delta V_i)_{\pi} (100 - \varepsilon_i) / \varepsilon_i. \quad (4.12)$$

Объем одной частицы вычисляется из ее размера. Число частиц N_i в рассматриваемом интервале получается делением их общего объема на объем одной частицы. Таким образом, в данном образце N_i частиц имеют среднее число контактов n_i . Делая аналогичные расчеты для каждого интервала, получают в итоге кривую распределения числа частиц по числам контактов.

В [73] приведены примеры использования однородной и неоднородной глобулярной модели для расчета

параметров ряда силикагелей. Интересно, что средний размер горла пор, полученный из этих расчетов, в среднем на 25% меньше, чем определенный методами капиллярной конденсации и ртутной порометрии. Это объясняется тем, что в реальном зерне адсорбента испарение капиллярного конденсата или вдавливание ртути происходит в основном через наиболее широкие проходы между частицами, которые должны быть больше, чем среднее значение размера всех проходов (горл пор). В одном из примеров вычислена кривая распределения числа частиц по числам контактов для образца силикагеля. Числа контактов для этого образца оказались распределенными в интервале от 3 до 6, а преобладающее число контактов равно 4.

3.3. Другие модели пористых материалов

Модель непересекающихся цилиндрических капилляров является одной из первых предложенных моделей пористых тел. В общем случае она представляет систему цилиндрических пор в виде каналов разного размера в сплошном твердом теле. В частном случае однородной модели все капилляры имеют одинаковый диаметр d , вычисляемый из соотношения

$$d=4V/S, \quad (4.13)$$

где V — объем пор; S — их поверхность.

Диаметр капилляров неоднородной модели определяется методом капиллярной конденсации или ртутной порометрии, причем делается допущение, что изотерма сорбции или вдавливания ртути, экспериментально измеряемая в пористом теле, такова же и в представляющей его модели [64]. Из этих изотерм вычисляют кривые распределения объема и поверхности цилиндрических пор в модели по радиусам пор. Использование сорбционного метода осложняется необходимостью введения поправок на сопутствующий капиллярной конденсации адсорбционный процесс [62—66]. Экспериментальные и расчетные методы для модели цилиндрических пор многократно и детально рассмотрены, и нет надобности их описывать.

В этой модели не дается никакой связи параметров пор и параметров твердого тела на участках между по-

рами, поэтому модель не может быть использована для характеристики свойств пористого тела, зависящих от параметров твердой его части (например, прочности, электропроводности, теплопроводности и др). В принципе эта связь может быть найдена, если сделать дополнительные допущения, например о равномерном параллельном расположении капилляров в модели. Однако вряд ли это принесет какую-нибудь пользу из-за слишком больших отличий такой идеализированной модели от реального строения пористых тел.

Модель плоскопараллельных щелевидных пор. Предполагая, что поры однородной модели расположены параллельно друг другу, можно вычислить ширину щели $b_{\text{щ}}$ в однородной модели по соотношению

$$b_{\text{щ}} = 2V/S. \quad (4.14)$$

Если к тому же допустить, что промежутки между щелями всюду одинаковы², то толщина слоев $b_{\text{с}}$, разделяющих поры, равна

$$b_{\text{с}} = 2/\rho S, \quad (4.15)$$

где ρ — истинная плотность материала. Из равенства поверхностей щелей и слоев можно вывести соотношение ширины щелей и толщины слоев:

$$b_{\text{щ}} = \rho V b_{\text{с}}. \quad (4.16)$$

Распределение объема пор или их поверхности по ширине пор неоднородной модели находится также методами капиллярной конденсации и ртутной порометрии. Расчетный аппарат для сорбционного метода описан в работах [61, 62]. Чаще, однако, этими методами не удается воспользоваться из-за того, что щели между слоями обычно представляют собой микропоры. Тогда объем щелевидных микропор и их среднюю ширину можно оценить по t -методу [43] или сравнительному методу [42], особенно ценным в тех случаях, когда пористая структура твердого тела наряду с микропорами содержит и другие поры, и прямое использование формулы (4.14) невозможно.

² В противоположность указанному выше случаю эти допущения при моделировании слоистых материалов вполне обоснованны.

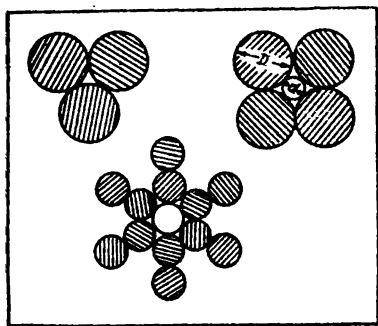


Рис. 4.21. Правильные упаковки круглых стержней [68].

Необходимо отметить, что в рассматриваемой модели полностью игнорируются возможные в реальном слоистом материале непосредственные контакты слоев друг с другом в некоторых его местах или их связь благодаря различного рода включениям — обменным катионам, примесям и т. д. Поэтому механические и иные свойства самого твердого тела эта модель не отражает, а пригодна лишь для описания пор.

Модель пор между круглыми стержнями. Параллельная укладка стержней. Используя метод, развитый нами для глобулярной модели, авторы работы [68] выбрали в качестве опорных правильные упаковки круглых стержней с числом продольных касаний $n=3; 4$ и 6 (рис. 4.21), построили интерполяционные кривые зависимости пористости ϵ (или $100-\epsilon$), а также относительного размера пор d/D (где D — диаметр стержней) от n (рис. 4.22). Применение модели для исследования структуры кордовых шнуров из различных волокнистых полимерных материалов дало вполне удовлетворительные результаты, о чем можно судить по данным метода ртутной порометрии.

Поперечная укладка стержней. При беспорядочной упаковке игловидных частиц образуются рыхлые системы со сравнительно большим значением пористости. Они могут грубо моделироваться поперечными

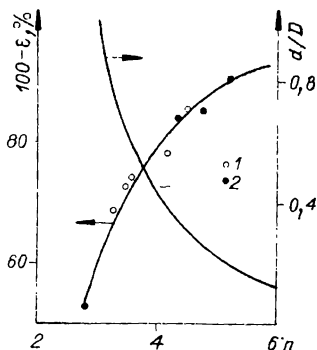


Рис. 4.22. Интерполяционные кривые зависимости $100-\epsilon$ и d/D от числа касаний и экспериментальные точки, найденные из микрофотографий срезов шнуров (1) и укладки стальных цилиндров (2) [68].

укладками круглых стержней типа клеток в поленищах дров [67]. Пористость в этом случае зарыируют изменением расстояния между стержнями, начиная с наиболее плотной их упаковки, соответствующей продольным касаниям стержней в каждом слое.

Модель бутылкообразных пор в виде широкой полости с одним узким входом (горлом) использовалась ранее качественно для объяснения капиллярно-конденсационного гистерезиса. В работах [52, 83], исходя из представлений о генезисе пористых стекол, разработана модель многогорлых бутылкообразных пор, количественно отвечающая экспериментально измеряемым параметрам их пористой структуры. Эта однородная модель представляет совокупность равномерно распределенных в объеме сферических полостей равного размера, взаимно пересекающихся друг друга (рис. 4.23). Параметрами модели являются радиус сферы r_0 , число пересечений данной сферы с соседними n , радиус горла пор r_r — прохода из одной сферы в другую. Опираясь на экспериментально определяемые величины поверхности S , пористости ε , полагая, что определенные методом ртутной порометрии преобладающие радиусы пор могут быть приняты в качестве параметра модели r_r ³, и делая допущение о равномерном распределении полостей в модели, авторам удалось определить все ее параметры. Изменение экспериментальных геометрических характеристик пористых стекол в процессе постепенного растворения щелочью их стенок очень хорошо описывается указанной моделью [52] в отличие от модели цилиндрических капилляров и других моделей, для которых теория и опыт давали значительные расхождения.

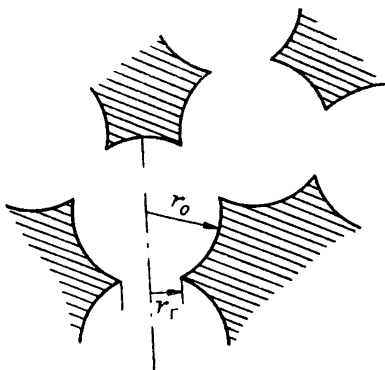


Рис. 4.23. Схематическое изображение модели бутылкообразных пор.

3 Обсуждение справедливости этого допущения дано в следующем разделе.

3.4. Перспективы развития работ по моделированию пористых материалов

Дальнейшее уточнение реального строения пористых материалов вместе с возросшими потребностями в более точном их описании на разных стадиях синтеза и различного рода обработок, а также при теоретическом рассмотрении различных процессов в пористых системах ставят проблему более детального моделирования. Именно по этой причине мы расширили число моделей по сравнению с перечисленными в работах [1—3] с пяти до семи, выделив из глобулярной модели модель пор между круглыми дисками и модель пор между многогранниками, особенно пригодные для описания систем, составленных из кристаллических, в том числе пластинчатых частиц (см. рис. 4.2). В этих моделях в отличие от глобулярной учитывается важный фактор блокировки поверхности частиц при контакте или близком расположении их поверхностей. Кроме того, моделирование контактов плоскость — плоскость и плоскость — ребро должно значительно лучше отражать прочностные и электрические свойства, а также теплопроводность кристаллических пористых систем. Правда, введение этих двух новых моделей пока можно рассматривать скорее как постановку задачи, поскольку предстоит дать методы количественного определения параметров этих моделей подобно тому, как это сделано для глобулярной модели. Однако принципиальных затруднений здесь не существует, и, вероятно, в ближайшее время эта задача может быть решена.

По-видимому, дальнейшее развитие работ в этой области приведет к появлению новых, более точных моделей, учитывающих те или иные особенности пористых тел, ставших важными при более детальном исследовании явлений или процессов в пористых системах. Конечно, это не означает, что во всех случаях должна быть применена наиболее близкая для данной системы, но и более сложная модель с ее более сложным расчетным аппаратом. Для решения относительно простых задач, в которых можно пренебречь многими особенностями системы, может быть использована и более простая модель.

В работе [69], где показано несколько иное развитие работ по моделированию, предложено, наоборот, огра-

ничиться минимальным числом моделей, а учет разнообразия формы частиц или пор свести к введению коэффициентов формы. Такой подход также приемлем, хотя он может показаться слишком математизированным и лишенным наглядности физических моделей. Вероятно, развитие моделирования по обоим направлениям будет только способствовать прогрессу в этой области.

Несомненно также, что и ранее предложенные модели будут совершенствоваться. Так, глобулярная модель может быть развита и использована в нескольких вариантах: а) модель касающихся глобул; б) модель сросшихся глобул; в) модель пространственной сетки цепей глобул; г) агрегатов касающихся или сросшихся глобул. Варианты а) и в) описаны выше, более подробно — в работах [1, 72] в виде правильных упаковок и интерполяционных квазиупаковок. Однако более точное описание структуры лиогелей, процессов их старения, термического и гидротермального спекания ксерогелей, более детальный анализ механических и электрических свойств, а также теплопроводности корпускулярных структур может быть сделан на основе модели случайно упакованных глобул, причем в моделях правильных и случайно упакованных глобул должно быть учтено их срастание и агрегирование. Необходимо отметить, что такое уточнение требует экспериментального изучения неоднородности упаковки частиц в реальных системах и определения дополнительных параметров структуры, например функции распределения по числам касаний, относительной степени срастания, относительного размера агрегатов и соответствующего введения этих параметров в модель. Подходы к решению этих задач в некоторых случаях намечены. Например, трудоемким методом шлиф-срезом изучена неоднородность геометрического строения некоторых систем [84]; в работах Щукина и Конторович [22] оптическими методами удалось определить размер агрегатов глобул в гидрогелях; степень срастания можно оценить по соотношению геометрической поверхности глобул (определенной электронно-микроскопическим методом) и доступной для адсорбата поверхности (измеренной методом БЭТ), если точность обоих определений достаточно велика. Более или менее ясны и принципы моделирования этих систем. Реализация этих возможностей — вероятно, дело ближайшего будущего.

В последнее время появилось весьма перспективное направление статистического моделирования, основанного на использовании метода Монте-Карло. Суть его в том, что ЭВМ называет координаты случайно расположенных в объеме произвольно выбранного контейнера частиц, в принципе любой формы и любого распределения размеров, и хранит их в собственной памяти [80]. В дальнейшем эта «машинная модель» в виде совокупности координат может быть использована для описания различных свойств корпускулярного пористого тела или различных процессов в нем. Развитие этого метода приблизит нас к более точному описанию реальных систем. Для систем, где комбинируется упорядоченная и случайная упаковка частиц, метод должен быть модифицирован. В этом случае, вероятно, полезно сочетание физического и математического моделирования.

Наконец, очень важной, практически нерешенной проблемой является изучение взаимосвязи пор. Как видно из материала настоящей главы, до сих пор моделирование пористых структур основывалось на выделении характерного повторяющегося элемента. В однородных моделях этот элемент, будучи одинаковым для любого участка модели, описывал структуру всего пористого тела; в неоднородных моделях эта структура представлена совокупностью элементов разного размера, а иногда и разной формы, причем подразумевается, что эти элементы независимы друг от друга. Последнее допущение практически никогда не выполняется (за исключением моделирования щелевидными порами слоистых структур); в реальных системах широкие поры переходят в узкие, и наоборот; каждая полость-пора сообщается ходами разного размера с соседними порами. Это приводит к тому, что при использовании для изучения пористой структуры методов капиллярной конденсации и ртутной порометрии, по существу, оцениваются размеры наиболее широких проходов из одной полости в другую, остальные остаются неохарактеризованными. На это мы указывали, объясняя различие в средних размерах горла пор на 25%, оцененных по глобулярной модели и по капиллярной конденсации [73]. Более того, относительно широкие проходы между полостями внутри зерна адсорбента или катализатора оказываются блокированными при десорбции капиллярного конденсата или вда-

ливании ртути наличием более узких проходов, расположенных ближе к периферии зерна. Эти методы дают представление не о пористой структуре зерна в целом, а отражают последовательность ввода несмачивающей жидкости или испарения смачивающей жидкости от периферии зерна к его центру через систему сообщающихся друг с другом проходов, причем при каждом давлении из всех «очередных» открывающихся проходов используются лишь наиболее широкие. Отсюда очевидно, что фронт испарения (или фронт вдавливания) в зерне имеет сложную конфигурацию, вдаваясь «языками» в его глубину на одних участках и отставая на других. На определенной стадии это приводит к обособлению в зерне островков («доменов», по [81]) жидкости, сильно увеличивающих поверхность раздела газ (пар)—жидкость. За этой качественной картиной должно последовать количественное исследование, которое может дать ответы на вопросы: а) какую в действительности информацию дают используемые в настоящее время методы изучения пористой структуры? б) какие методы должны быть разработаны, чтобы охарактеризовать действительную структуру пористого тела? Для решения этих проблем должно быть развито моделирование структуры пористых материалов, учитывающее взаимосвязь их элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел. Докт. дис. Новосибирск, 1972. 444 с.
2. Karaukhov A. P. Structure, Classification and Simulation of Porous Materials.— In: Pore Structure and Properties of Materials. V. 1, Prague, "Academia", p. A-3 — A-33.
3. Карнаухов А. П. Геометрическое строение, классификация и моделирование дисперсных и пористых тел.— В кн.: Адсорбция и пористость. М., «Наука», 1976, с. 7—15.
4. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнеземов и силикатов. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
5. Грицаенко Г. С., Самоотин Н. Д. Изучение микро топографии поверхностей сколов минералов методом декорирования.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., Изд-во АН СССР, 1966, с. 194—205.
6. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1966, 132 с.
7. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, «Наукова думка», 1975. 351 с.

8. **Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И., Валицкая В. М., Поляков В. Е.** Адсорбция паров воды на катионзамещенном вермикулите.— «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 4, с. 565—568.
9. **Тарасевич Ю. И.** Пористость природных минеральных адсорбентов.— «Укр. хим. журн.», 1969, т. 35, № 10, с. 1112—1113.
10. **Пигузова Л. И.** Об основных свойствах и применении некоторых высококремнистых природных цеолитов типа молекулярных сит.— В кн.: Природные сорбенты. М., «Наука», 1967, с. 166—168.
11. **Жданов С. П., Егорова Е. Н.** Химия цеолитов. Л., «Наука», 1968.
12. **Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A.** Morphology and structure of endellite and halloysite.— «Amer. Mineral.», 1950, v. 35, N 7, p. 463—484.
13. **Pundsack F. L.** The pore structure of chrysolite asbestos.— «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, N 1, p. 30—33.
14. **Dandy A. J.** Sorption of Vapour by Sepiolite.— «J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, N 1, p. 334—339.
15. **Schaeffer W. D., Smith W. R., Polley M. H.** Structure and Properties of Carbon Black.— «Ind. Eng. Chem.», 1953, v. 45, N 8.
16. **Лукьянович В. М.** Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., Изд-во АН СССР, 1960. 272 с.
17. **Сысоев В. А., Красильникова М. К., Лежнев Н. Н.** В кн.: Адсорбция и пористость. М., «Наука», 1976, с. 59—62.
18. **J. H. de Boer, B. G. Linsen, van der Plas, G. J. Sondervan.** Studies on Pore Systems in Catalysts. VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the *t*-Method.— «J. Catalysis», 1965, v. 4, N 6, p. 649—653.
19. **Полякова М. М., Теснер П. И.** Изучение структуры поверхности сажевых частиц.— «Докл. АН СССР», 1953, т. 93; № 6, с. 1061.
20. **Аэросил, его свойства, применение и технические условия.** Львов. «Каменяр», 1965. 120 с.
21. **Берестнева З. Я., Каргин В. А.** О механизме образования коллоидных частиц.— «Успехи химии», 1955, т. 24, № 3, с. 249—259.
22. **Конторович С. И., Лаврова К. А., Кононенко В. Г., Шукин Е. Д.** Изучение методами светорассеяния закономерностей агрегации твердой фазы в золях кремневой и алюмокремневой кислот.— «Коллоидный журнал», 1973, т. 35, № 6, с. 1062—1066.
23. **Аюкаев Р. И., Шишкин М. С., Ефремов И. Ф.** Физические предпосылки моделирования структуры осадка природных вод.— В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск, 1976.
24. **Kistler S. S.** Coherent expanded aerogels.— «J. Phys. Chem.», 1932, v. 36, N 1, p. 52—64.
25. **Kistler S. S., Fischer E. A., Freeman J. R.** Sorption and Surface Area in Silica Aerogel.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1943, v. 65, N 10.
26. **Киселев А. В.** Адсорбционные свойства углеводов.— «Успехи химии», 1956, т. 25, № 6, с. 705—747.
27. **Киселев А. В.** О структуре некоторых ксерогелей, поры и частицы.— «Докл. АН СССР», 1954, т. 98, № 3, с. 431—434.
28. **Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Чэнь Вэнь-хан.** Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследования силиказолов и силикагелей.— «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 52—58.
29. **Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М.** Электронно-микроскопическое исследование структуры пористых тел методом реплик.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 19—36.

30. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., «Мир», 1970. 407 с.
31. Takiyama K. Formation and Aging of Precipitates. IX. Formation of Monodisperse Particle (2) Barium Sulfate Precipitate by EDTA Method.— "Bull. Chem. Soc. Japan", 1958, v. 31, N 8, p. 950—953.
32. Воронцов Е. С. О механизме и кинетике толохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз.— «Успехи химии», 1965, т. 34, № 11, с. 2020—2038.
33. J. H. de Boer. The Shapes of Capillaries.— In: Structure and properties of porous materials. London, Butterworths, 1958, p. 68—94.
34. Рыжак И. А. Исследование генезиса морфологических структур гидроокисей и окисей алюминия и железа. Канд. дис. Новосибирск, Ин-т катализа СО АН СССР, 1971. 122 с.
35. Кефели Л. М. Механизм образования активной окиси алюминия с большой поверхностью.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6.
36. Кефели Л. М., Дзисько В. А., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Винникова Т. С. Псевдоморфизм при дегидратации гидроокисей алюминия.— ЖНХ, 1966, т. 11, № 5, с. 1222—1224.
37. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
38. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 190—232.
39. Винникова Т. С., Дзисько В. А., Кефели Л. М., Плясова Л. М. Влияние температуры прокаливания и структуры гидроокиси на величину удельной поверхности активной окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1331—1341.
40. Bye G. C., Howard C. R. An Examination by Nitrogen Adsorption of the Thermal Decomposition of Pure and Silica—doped-Goethite.— "J. Appl. Chem. Biotechn.", 1971, v. 21, N 11, p. 324—329.
41. Дадаян К. А., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. Комплексное исследование пористой структуры катализаторов. 5. Гидроокись и окись железа.— «Кинетика и катализ», 1977, т. 18, № 3.
42. Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. Сравнительный анализ сорбционных свойств и пористой структуры катализаторов и носителей. I. Сущность сравнительного метода и его применение к исследованию микропористых силикагелей.— «Кинетика и катализ», 1976, т. 17, № 3, с. 730—737.
43. Lippens B. C., de Boer J. H. Studies on Pore in Catalysts. V. The t-Method.— "J. Catalysis", 1965, v. 4, N 3, p. 319—323.
44. Киселев А. В., Неймарк И. Е., Пошкус Д. П., Пионтковская М. А. Изменение пористой структуры гидроокиси магния при термической обработке.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1959, № 2, с. 232—237.
45. Киселев А. В., Лыгин В. И. Электронно-микроскопическое исследование пористой структуры гидроокиси магния и ее изменений при термической обработке.— «Изв. АН СССР. ОХН», 1959, № 3.
46. Ф. Ф. Н. М. де Влеесхоуэр. Активная окись магния.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973.
47. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., «Наука», 1967. 360 с.
48. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., Изд-во МГУ, 1957, с. 9—33.

49. Wolff W. F. The structure of gasadsorbent carbons.—"J. Phys. Chem.", 1958, v. 62, N 7, p. 829—833.
50. Дубинин М. М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами.—«Успехи химии», 1955, т. 24, № 1.
51. Жданов С. П. Генезис губчатых структур в пористых стеклах и возможности регулирования их параметров.—В кн.: Адсорбция и пористость. М., «Наука», 1976, с. 21—26.
52. Вензель В. И., Жданов С. П., Коромальди Е. В. Об изменении параметров пористой структуры макропористых стекол в результате послыоного растворения стенок их пор.—«Коллоидный журнал», 1975, т. 37, № 6, с. 1053—1058.
53. Тюкина М. Н., Заливалов Ф. П., Томашов Н. Д. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры анодных окисных пленок на алюминии.—В кн.: Исследования по коррозии металлов. Вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 165—174.
54. Фасман А. Б., Сокольский Д. В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата, «Наука», 1968.
55. J. H. de Boer. Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxid-System.—"Angew. Chem.", 1958, Bd. 70, N 13, S. 383—389.
56. Рыжак И. А., Кефели Л. М., Дзевитский Б. Э., Хасии А. В. Исследование структуры платиновых пленок.—«Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 3, с. 182—184.
57. Киселев А. В. Основные структурные типы адсорбентов и их влияние на адсорбционные свойства.—ЖФХ, 1949, т. 23, № 4.
58. Киселев А. В. Корпускулярная структура адсорбентов-гелей.—В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 47—59.
59. Радужкевич Л. В. Попытки статистического описания пористых сред.—В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 270—286.
60. Исирияки А. А. В кн.: Адсорбция и пористость. М., «Наука», 1976.
61. Innes W. B. Use of parallel plate model in calculation of pore size distribution.—"Anal. Chem.", 1957, v. 29, N 7, p. 1069—1073.
62. Брухофор Я. К. П., Линсен Б. Т. Исследование текстуры адсорбентов и катализаторов.—В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 23—81.
63. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.—"J. Amer. Chem. Soc.", 1951, v. 73, N 1, p. 373—380.
64. Дубинин М. М. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. I. Анализ различных методов вычисления распределения объема пор.—ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1652.
65. Дубинин М. М., Жуковская Е. Г. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. II. Сравнение различных методов вычисления распределения по размерам объема и поверхности пор сорбентов на типичном экспериментальном материале.—ЖФХ, 1956, т. 30, № 8, с. 1840—1851.
66. Dollimore D., Heal G. R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data.—"J. Appl. Chem.", 1964, v. 14, N 3, p. 109—114.
67. Радужкевич Л. В. Статистическое описание структуры волокистых фильтров.—ЖФХ, 1966, т. 40, № 4, с. 965—966.
68. Гребенников С. Ф., Коновалов В. И. Выступление в дискуссии.—В кн.: Адсорбция и пористость. М., «Наука», 1976, с. 63—64.

39. Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В. Некоторые вопросы моделирования структуры катализаторов, носителей и адсорбентов.— В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск, 1976.
70. Everett D. H. Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods.— In: The Structure and properties of porous materials. London, Butterworths, 1958, p. 95—120.
71. Карнаухов А. П., Киселев А. В. К теории корпускулярной структуры адсорбентов. VI. Влияние геометрии и размеров пор в пористых телах глобулярного строения на полимолекулярную адсорбцию.— ЖФХ, 1970, т. 44, № 9, с. 2354—2360.
72. Карнаухов А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. I. Характеристика модели.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 4, с. 1025—1032.
73. Карнаухов А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. II. Использование модели.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 5, с. 1235—1242.
74. Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения. III. Исследование случайных и частично упорядоченных упаковок шаров.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 6, с. 1583—1590.
75. Heesh H., Laves F. Über dunne Kugelpackungen.— "Z. Krist.", 1933, Bd. A-85, S. 443—453.
76. Smith W. O., Foote P. D., Busang P. F. Packing of homogeneous spheres.— "Phys. Rev", 1929, v. 34, N 10, p. 1271—1274.
77. Каданер Д. Г., Лукьянович В. М., Радужкевич Л. В. Адсорбция и капиллярная конденсация паров на непористых сажах.— «Докл. АН СССР», 1952, т. 87, № 6, с. 1001—1004.
78. Ионе К. Г., Карнаухов А. П., Квон Е. Е. Комплексное исследование пористой структуры катализаторов. IV. Определение кажущейся плотности и объема пор электрическим dilatометром.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 5, с. 1264—1270.
79. Киселев А. П., Лукьянович В. М., Порай-Кошиц Е. А. Результаты комплексного изучения структуры адсорбентов и катализаторов при помощи адсорбционного, малоуглового рентгеновского и электронно-микроскопического методов.— В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 161—179.
30. Аюкаев Р. И., Кивран В. К. Принципы построения математических моделей структуры пористых тел на ЭЦВМ.— В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск, 1976.
31. Фенелонов В. Б. Анализ стадии сушки в технологии нанесенных катализаторов. I. Роль пористой структуры и режима сушки.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 3, с. 732—740.
82. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргии В. А. Электронно-микроскопическое исследование TiO_2 -золей и механизм образования коллоидных частиц.— «Коллоидный журнал», 1950, т. 12, № 5.
33. Haller W. Rearrangement Kinetics of the Liquid—Liquid Immisible Microphases in Alkali Borosilicate Melts.— "J. Chem. Phys.", 1965, v. 42, N 2, p. 686—693.
34. Deblas S., Rumpf H. On the randomness of packed with spheres, or irregular shaped particles.— "Chem. Eng. Sci.", 1966, v. 21, N 6, 7, p. 583—607.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Известно, что в значительном большинстве случаев активность однокомпонентных катализаторов, отнесенная к единице поверхности (удельная активность) приблизительно постоянна и не зависит от способа приготовления, дисперсности и т. п. Следовательно, скорость каталитических реакций пропорциональна величине поверхности [1—3]. Однако это справедливо лишь при протекании реакции в кинетической области; при наложении диффузионного торможения степень использования поверхности и, следовательно, активность катализаторов более или менее снижаются.

Влияние пористой структуры катализаторов на их активность и избирательность было исследовано Боресковым [4, 5], который нашел, что оптимальная пористая структура катализаторов определяется его удельной активностью и кинетическими параметрами реакции. Для реакций, протекающих с малой скоростью или при повышенных давлениях, когда скорость диффузионного переноса значительно выше скорости реакции, оптимальной является однородная тонкопористая структура с диаметром пор $10\text{--}100\text{ \AA}$. Для более быстрых реакций, когда диффузия не успевает выравнивать состав реакционной смеси внутри зерна, степень использования поверхности катализаторов уменьшается. Поэтому более целесообразно использование катализаторов с крупными порами порядка 1000 \AA . В этом случае особенно выгодна «полидисперсная» пористая структура, содержащая наряду с тонкими порами также макропоры диаметром около 1000 \AA . Как было показано [6], использование полидисперсной структуры целесообразно для ряда про-

цессов, протекающих при атмосферном давлении (конверсия СО, окисление двуокиси серы и др.). Катализаторы полидисперсной структуры могут быть в несколько раз активнее монодисперсных.

Пористая структура катализатора влияет не только на его активность, но и на избирательность действия. В работе [7] было показано, что протекание реакции в кинетической области благоприятствует увеличению выхода промежуточных продуктов, а при переходе в диффузионную область — конечных.

Кроме того, пористая структура оказывает очень большое влияние на термическую устойчивость катализаторов. Тонкопористые образцы сравнительно малотермостойки, крупнопористые и особенно разнороднопористые обладают повышенной стабильностью. И наконец, пористая структура в значительной мере определяет такое важное свойство катализаторов, как их механическая прочность.

Пористая структура важна не только для катализаторов, но и для адсорбентов. Оптимальная пористая структура зависит как от природы адсорбата, так и особенно от концентрации его в газовой смеси. В частности, в процессе осушки воздуха при малом парциальном давлении водяного пара лучшими являются адсорбенты, обладающие достаточным объемом тонких пор. Напротив, при достаточно высоких концентрациях адсорбата оптимальный размер пор сдвигается в область больших радиусов. Важное качество адсорбента — устойчивость его в отношении капельной жидкости. Водостойкость адсорбентов тесно связана с их пористой структурой: при отсутствии известного объема крупных пор попадание капель жидкости обуславливает растрескивание гранул со всеми вытекающими отсюда последствиями.

В связи с важным значением пористой структуры для решения многих теоретических и практических задач к настоящему времени опубликовано большое количество экспериментальных работ и несколько обзоров и монографий по отдельным аспектам, связанным с синтезом и исследованием пористой структуры [8—12].

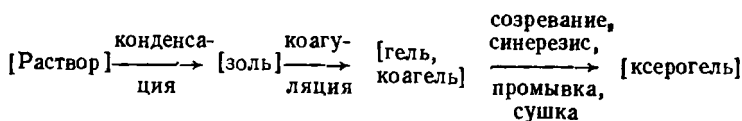
В данной главе обсуждены лишь наиболее важные работы, посвященные выявлению закономерностей формирования и механизму образования пористой структуры.

1. ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

В настоящее время разработано большое число методов создания пористой структуры. В зависимости от способа получения пористая структура окислов формируется под влиянием различных процессов, зачастую резко отличающихся по своей физической и химической природе. Соответственно этому общность закономерностей наблюдается лишь в крупном плане, сохраняя существенные различия в деталях. Учитывая различия процессов, приводящих к образованию и изменению пористой структуры, представлялось целесообразным разделить рассматриваемый материал на два больших класса: 1) формирование пористой структуры в гелеобразной среде и 2) формирование пористой структуры в условиях прокаливания при более или менее высоких температурах. Каждый из этих классов может быть разделен еще на две группы.

1.1. Влияние условий образования золя и геля на структуру аморфных ксерогелей

Наиболее распространены сейчас методы получения, при которых формирование пористой структуры происходит при превращении геля или коагеля в ксерогель. Протекающие при этом процессы можно выразить следующей схемой:



Гель или коагель, полученный в результате застудневания или коагуляции золя, претерпевает синерезис, после чего его промывают и сушат.

Пористая структура, т. е. объем и распределение пор по радиусам, зависит от условий получения: рН золя и промывных вод, концентрации и температуры, продолжительности созревания геля, природы интермицеллярной жидкости, наличия продуктов неполного гидролиза и др. Ниже мы остановимся на влиянии этих факторов подробнее.

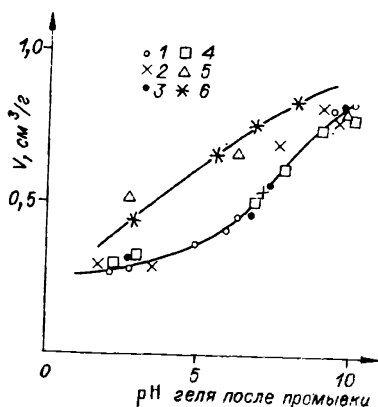


Рис. 5.1. Общий объем пор ксерогеля SiO_2 в зависимости от pH геля (по данным [14]).

Значения pH золя: 1 — 1,6; 2 — 2,5; 3 — 4,0; 4 — 5,0; 5 — 7,0; 6 — гели содержат Na.

трации кислоты обуславливает существенное увеличение радиуса пор ксерогеля.

Более подробно влияние pH на пористую структуру силикагеля изучено Неймарком с сотр. [9—12]. Результаты исследований показали, что для силикагелей, полученных из золь с pH от 2 до 5 (включительно), pH промывных вод оказывает одинаковое влияние. А имен-

В ряде работ показано, что pH золя, геля и промывных вод оказывает существенное влияние на пористую структуру получаемого ксерогеля. Так, уже в работе [13] было установлено, что гели SiO_2 , промытые дистиллированной водой, тонкопористы, а промывка такого же геля 0,2 н. раствором аммиака обуславливает увеличение объема и среднего радиуса пор. Примечательно, что образование тонкопористой структуры характерно только для нейтральной или слабокислой среды, повышение концен-

Таблица 5.1

Влияние pH промывной воды на пористую структуру силикагеля (по данным [15])

| pH промывной воды | Диаметр глобул, Å, измерениям | | Диаметр пор, Å | Общий объем пор, см³/г | Координационное число |
|-------------------|-------------------------------|---------------|----------------|------------------------|-----------------------|
| | электронно-микроскопическим | адсорбционным | | | |
| 10,2 | 80 | 70 | 85 | 0,9 | 4 |
| 8,2 | 60 | 50 | 54 | 0,76 | 5 |
| 6,5 | — | 40 | 30 | 0,48 | 5,5 |
| 1,9 | — | — | 26 | 0,33 | 7 |

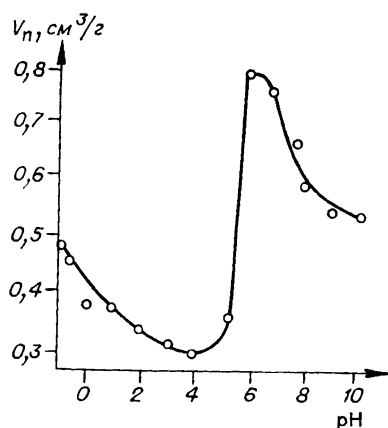


Рис. 5.2. Изменение объема пор силикагеля от pH среды [17].

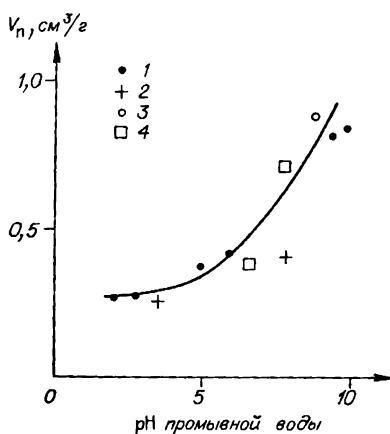


Рис. 5.3. Зависимость суммарного объема пор различных гелей от pH промывной воды (по данным [12]).
1 — силикагель; 2 — углесиликагель; 3 — алюмосиликагель; 4 — титаносиликагель.

но: в интервале рН от 2 до 3,5 объем и радиус пор приблизительно одинаковы. Начиная с рН промывной воды, равном 5, наблюдается рост объема и радиуса пор. Образцы, полученные из золя с рН 7, обладают более крупнопористой структурой во всем интервале рН промывных вод. Размер глобул для образцов, полученных при рН 2—5 и промытых водой с рН 8, в пределах точности измерений примерно одинаков и составляет 45 ± 5 Å; в случае образцов, промытых при рН 10, наблюдается увеличение размера глобул. Образцы, полученные из золя с рН 7, показывают увеличение размера глобул уже после промывки при рН 6,3 [14] (рис. 5.1).

Аналогичные результаты получены Киселевым с сотр. [15], которые исследовали адсорбционным и электронно-микроскопическим методами влияние рН промывной воды на размер глобул и пористую структуру ксерогелей. Экспериментальные данные приведены в табл. 5.1, из которой видно, что при увеличении рН промывки от 1,9 до 10,2 имеет место увеличение размера глобул и уменьшение плотности упаковки. В результате этих изменений первоначально очень тонкая структура силикагеля сильно разрыхляется: координационное число уменьшается от 7 до 4.

Интересно отметить, что влияние рН в известной мере обратимо: промывка крупнодисперсного геля SiO_2 разбавленными кислотами обуславливает изменение пористой структуры в направлении уменьшения размера глобул, радиуса и объема пор ксерогеля [16]. Влияние рН среды на пористую структуру силикагеля показано на рис. 5.2. Видно, что при изменении рН в широком интервале значений объем пор изменяется не монотонно: образцы, полученные при рН 3—4, характеризуются минимальным объемом пор, при повышении рН до 6—7 объем пор резко возрастает, после чего снова снижается [17].

Зависимость пористой структуры от рН среды наблюдается не только для силикагелей, но и для других аморфных ксерогелей. Исследование влияния рН промывных вод на объем пор силикагеля, углесиликагеля, алюмосиликагеля и титаносиликагеля показало, что во всех случаях с увеличением рН объем пор возрастает (рис. 5.3). Различия, наблюдаемые для гелей разного состава, находятся в пределах точности измерений [12].

Влияние природы катионов на пористую структуру ксерогелей SiO_2
(по данным [19])

| Катион | H^+ | Ca^{2+} | Na^+ | K^+ |
|---|--------------|------------------|---------------|--------------|
| Теплота гидратации, ккал/ г-ион. | 255 | 174,5 | 97 | 77 |
| Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0,30 | 0,62 | 0,58 | 0,45 |
| Преобладающий радиус пор, \AA | 10 | 15 | 35 | 40 |
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | 660 | 470 | 230 | 135 |
| Средний диаметр глобул *, \AA | 41 | 58 | 120 | 200 |

* Рассчитан нами по известной формуле $D = 6 \cdot 10^4 / \rho S$, где ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$; S — удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$.

Существенное увеличение объема пор, сопровождающееся увеличением их диаметра, наблюдается также и при обработке гелей концентрированными кислотами: обработка геля SiO_2 , промытого водой с pH 9,8, 10 н. HCl или H_2SO_4 , обуславливает увеличение суммарного объема пор от 0,72 до 0,94—1,0 $\text{см}^3/\text{г}$ и среднего радиуса пор от 22 до 30—35 \AA [14]. Увеличение объема пор при пропитке гидрогеля SiO_2 концентрированными кислотами наблюдалось также в работах [13, 16, 18].

В процессе приготовления, особенно при промывке, в состав геля зачастую включаются различные катионы, особенно Na^+ , оказывающие существенное влияние на пористую структуру. Как видно из рис. 5.1 (кривая 2), при одинаковых pH геля объем пор образца, содержащего Na^+ , существенно выше, чем у образцов, полученных при pH 1,5—5 и потому не содержащих Na^+ [14].

Более подробно влияние катионов исследовано в работе [19], в которой показано, что увеличение пористости силикагеля зависит от природы катионов: чем меньше теплота гидратации, тем более крупнопористой структурой обладает образующийся ксерогель. Данные по зависимости между теплотой гидратации катионов и пористой структурой ксерогеля SiO_2 представлены в табл. 5.2. Видно, что замена ионов H^+ ионами щелочных металлов и кальция обуславливает снижение вели-

Таблица 5.3

Влияние продолжительности созревания на пористую структуру ксерогеля $\text{SiO}_2(\text{pH геля } 7,2)$ (по данным [21])

| Продолжительность созревания, ч | Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | Средний радиус пор, \AA | Средний диаметр глобул, \AA |
|---------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0,35 | 10 | 41 |
| 8 | 0,52 | 15 | 41 |
| 24 | 0,70 | 21 | 41 |
| 120 | 0,85 | 31 | 50 |
| 240 | 0,94 | 42 | 60 |
| 720 | 1,03 | 53 | 70 |

чины поверхности вследствие увеличения среднего размера глобул силикагеля. В результате увеличиваются общий объем и преобладающий радиус пор. Сопоставление параметров пористой структуры для образцов, содержащих различные катионы металлов, показывает, что введение ионов кальция обуславливает разрыхление структуры при сравнительно небольшом увеличении размера глобул. В случае образцов, содержащих ионы калия, происходит значительное увеличение размера глобул.

Важное значение для формирования пористой структуры имеет глубина созревания геля, при котором происходит синерезис. Так, уже в работе [13] было отмечено, что силикагель, полученный из гидрогеля, не претерпевшего синерезис, обладает весьма тонкопористой структурой: преобладающий радиус пор меньше 12 \AA . Гель, претерпевший синерезис, образует более крупнопористую структуру. Влияние изменения продолжительности созревания гелей SiO_2 , полученных при различных pH и затем промытых различным образом, исследовано Неймарком с сотр. [20, 21], которым удалось показать, что в случае нейтральных и щелочных гелей по мере увеличения продолжительности старения пористая структура исходного геля изменяется в направлении увеличения объема и радиуса пор. В некоторых случаях наблюдается также увеличение размера глобул.

Скорость изменения с увеличением рН геля возрастает.

Как видно из табл. 5.3, характер изменения структуры ксерогеля со временем преобразуется: хотя во всех случаях при увеличении продолжительности старения средний радиус пор непрерывно возрастает, однако на первом этапе в течение первых 24 ч увеличение радиуса пор происходит только за счет уменьшения плотности упаковки, размер частиц при этом остается постоянным. На втором этапе, при более длительном созревании, наряду с ростом радиуса пор увеличивается и размер глобул. Первый период созревания был назван авторами «физическим старением», второй — «химическим». На стадии «физического» старения изменения структуры при вариации рН среды обратимы. Изменения структуры, происходящие на стадии «химического» старения, необратимы. При одинаковой глубине созревания пористая структура силикагеля не зависит от рН геля. Аналогичная зависимость найдена также для алюмокремневых гелей [22].

1.2. Влияние условий осаждения псевдобемита на пористую структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Существенное влияние на пористую структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемую термическим разложением псевдобемита и бемита, оказывают условия осаждения гидроокиси. Далее рассматривается влияние условий осаждения гидроокиси (рН, концентрации растворов и др.) на пористую структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленной в токе воздуха при 450°. В табл. 5.4 представлены данные по влиянию концентрации раствора азотнокислого алюминия и рН в конце осаждения на структуру образцов, полученных при комнатной температуре и переменном рН. Сравнивая образцы 1, 4а и 3, можно заметить, что с увеличением рН среды в конце осаждения происходит значительное разрыхление структуры: общий объем пор возрастает от 0,1 до 1 см³/г, главным образом за счет макропор; у образцов 1 и 4а макропоры отсутствуют, а у образца 3 составляют 70% общего объема. Образец 1 характеризуется очень тонкими пора́ми радиусом меньше 10 Å, а образец 3, полученный при рН 10, обладает смешанной структурой. Увеличение концентрации раствора

Влияние pH среды в конце осаждения и концентрации растворов на пористую структуру Al_2O_3 [23]

| Номер образца | pH среды | Концентрация раствора, г Al_2O_3 /л | Удельный вес, г/см ³ | | Объем пор, см ³ /г | | | Преобладающий радиус капилляров, Å |
|---------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| | | | истинный | кажущийся | общий | $r < 100$ Å | $r > 100$ Å | |
| 1 | 4,5 | 130 | 2,15 | 1,34 | 0,1 | 0,1 | Нет | 10 |
| 4a | 8,2 | 130 | 3,3 | 1,22 | 0,48 | 0,38 | 0,1 | 30 |
| 3 | 10,0 | 130 | 3,3 | 0,8 | 1,0 | 0,3 | 0,7 | — |
| 1a | 8,2 | 20 | 3,3 | 1,62 | 0,31 | 0,24 | 0,07 | 15 |

Примечание. Пониженный истинный удельный вес образца 1 может быть обусловлен присутствием ультрапор, недоступных для молекул толуола, или включением существенного количества основных солей.

азотнокислого алюминия также обуславливает увеличение объема и радиуса пор.

Кроме pH среды и концентрации растворов исходных веществ на пористую структуру окиси алюминия влияет длительность старения гидроокиси алюминия. На рис. 5.4 показаны изотермы адсорбции для двух образцов, осажденных в одинаковых условиях, но различающихся длительностью старения. Образец 1 быстро промыт до отсутствия ионов NO_3^- в промывной воде, после чего отжат и высушен. Образец 2 после промывки старел под водой еще сутки. Сравнение изотерм (см. рис. 5.4) показывает, что образец 2 обладает большей величиной предельного объема пор, чем быстро промытый образец 1.

Сходные зависимости наблюдались и для образцов $\gamma-Al_2O_3$, полученных прокаливанием гидроокисей псевдобемитной структуры, осажденных из азотнокислого алюминия аммиаком и алюмината натрия азотной кислотой при постоянном pH. Исследование структуры показало, что при повышении температуры осаждения от 20 до 60°C общий объем пор существенно возрастает. Это увеличение достигается главным образом за счет макропор, объем тонких пор изменяется мало. Возрастание температуры выше 60°C не оказывает заметного

влияния (табл. 5.5, 5.6). Повышение pH среды при старении также благоприятствует образованию более крупнопористой структуры. В том же направлении влияет и увеличение концентрации растворов: при использовании раствора алюмината Na, содержащего 25 г Al_2O_3 в литре, образующийся продукт содержит настолько тонкие поры, что при соприкосновении с влажным воздухом самопроизвольно растрескивается, превращаясь в тонкую пыль. При осаждении из концентрированных растворов продукт содержит большое количество крупных пор.

Таким образом, несмотря на различие способов осаждения и исходных материалов, имеются общие за-

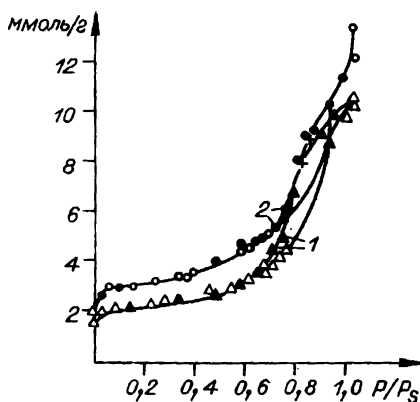


Рис. 5.4. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах силикагеля [23].

1 — нестаревший; 2 — старевший в воде в течение суток.

Таблица 5.5

Влияние температуры осаждения и условий созревания на пористую структуру образцов, полученных осаждением гидроокиси из растворов азотнокислого алюминия аммиаком при постоянном pH 7,0 (по данным [23])

| Температура осаждения, °C | pH среды при созревании | Объем пор, см ³ /г | | | Преобладающий радиус капилляров, Å |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|
| | | общий | $r < 100 \text{ Å}$ | $r > 100 \text{ Å}$ | |
| 20 | 8,5—9,0 | 0,4 | 0,4 | Нет | 30 |
| 60 | 8,5—9,0 | 1,83 | 0,48 | 1,45 | 45 |
| 80 | 8,5—9,0 | 2,0 | — | — | — |
| 20 | 7,0—7,5 | 0,27 | — | — | — |
| 60 | 7,0—7,5 | 0,9 | — | — | — |

Примечание. Продолжительность старения при указанном pH 5 ч.

Таблица 5.6

Влияние концентрации растворов и температуры при получении окиси алюминия осаждением алюмината натрия азотной кислотой при постоянном рН 7,0 (по данным [23])

| Температура осаждения, °С | Концентрация раствора, г Al_2O_3 /л | Объем пор, см ³ /г | | | Преобладаю- щий радиус пор, Å |
|------------------------------|---|-------------------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| | | общий | $r < 100$ Å | $r > 100$ Å | |
| 30 | 25 | Растрескивание | | | |
| 30 | 50 | 0,38 | — | — | — |
| 30 | 100 | 0,74 | 0,56 | 0,16 | 50 |
| 60 | 100 | 1,15 | 0,58 | 0,57 | 30—70 |
| 80 | 4 | 1,09 | 0,51 | 0,58 | 35—55 |

кономерности, управляющие образованием пористой структуры, а именно: при осаждении из разбавленных растворов при низкой температуре, невысоком рН и быстрой отмывке гидроокиси образуется тонкопористая структура. Напротив, повышение рН, температуры осаждения и концентрации растворов благоприятствует образованию крупных пор.

Согласно рентгенографическим исследованиям, в первом случае осадок гидроокиси имеет аморфный характер, а во втором — состоит из кристаллического псевдобемита. Сопоставление данных рентгенофазового анализа с измерениями пористой структуры показывает, что аморфный гель образует тонкопористую структуру, а из кристаллической гидроокиси возникает продукт, содержащий макропоры, и все факторы, ускоряющие кристаллизацию, благоприятствуют увеличению объема пор. Это позволяет сделать вывод, что пористая структура неформованной окиси алюминия определяется степенью кристаллизации гидроокиси.

1.3. Влияние свойств интермицеллярной жидкости

На пористую структуру ксерогелей оказывает влияние природа интермицеллярной жидкости. Так, Веселовский и Селяев [24] показали, что понижение поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, которое может быть осуществлено как повышением темпе-

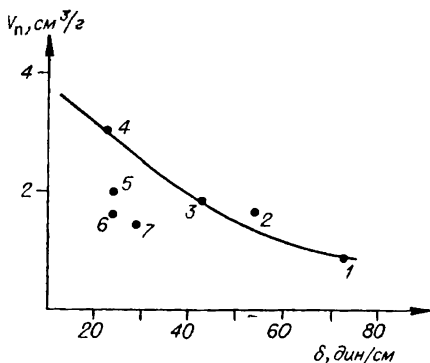


Рис. 5.5. Влияние природы интермицеллярной жидкости на структуру силикагелей (по данным [25]).

1 — вода; 2 — серная кислота; 3 — анилин; 4 — изобутиловый спирт; 5 — изоамиловый спирт; 6 — этиловый спирт; 7 — бензол.

ратуры сушки, так и введением поверхностно-активных веществ (ПАВ), обуславливает увеличение суммарного объема пор¹. В работе [25] также было найдено, что при уменьшении поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости объем пор возрастает. Однако при этом наблюдается большой разброс точек (рис. 5.5), указывающий на влияние каких-то дополнительных факторов. Увеличение объема пор при снижении поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости наблюдалось также для гидроокисей никеля, титана, магния [26] и циркония [27].

На основании результатов, полученных Неймарком с сотр. [26], был предложен метод регулирования пористой структуры силикагеля, который заключается в том, что промытый и частично подсушенный гель обрабатывают изобутиловым спиртом до тех пор, пока оставшаяся вода полностью заместится на изобутанол. После этого полученный алкоголь сушат. Как видно из табл. 5.7, по мере увеличения количества воды, удаленной при предварительной подсушке, объем и радиус пор

¹ Следует отметить, что влияние повышения температуры сушки на объем пор может быть вызвано не только уменьшением поверхностного натяжения, но и другими причинами, в частности увеличением прочности скелета вследствие частичного обезвоживания.

Таблица 5.7

Влияние предварительной подсушки геля на пористую структуру ксерогеля (по данным [26])

| Продолжительность подсушки, ч | Потеря веса при подсушке, % | Объем пор, см ³ /г | Преобладающий радиус пор, Å | Диаметр глобул, Å |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 1,38 | 32,5 | 35 |
| 2 | 78,3 | 1,16 | 27,5 | 35 |
| 3 | 86,5 | 0,69 | 27,5 | 37 |
| 4 | 87,3 | 0,44 | 12,5 | 46 |
| 5 | — | 0,31 | 8,0 | 39 |

значительно уменьшаются. Размер глобул остается практически постоянным.

Систематические исследования влияния поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости на пористую структуру алюмокремневых катализаторов крекинга проведены Топчиевой с сотр. [28]. Авторы варьировали поверхностное натяжение интермицеллярной жидкости в сырых шариках путем частичного или полного замещения воды на органические жидкости с меньшим поверхностным натяжением (изобутиловый, изоамиловый спирты, кумол и бензол). Результаты иллюстрируются рис. 5.6, из которого видно, что, варьируя степень замещения воды в гидрогеле и природу замещающей жидкости, можно изменять объем пор от 0,4 до 2,42 см³/г и преобладающий радиус пор от 22 до 115 Å. Наимень-

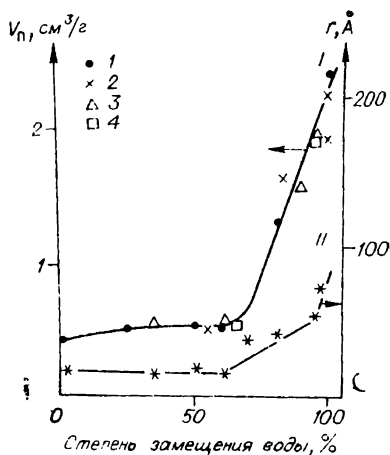


Рис. 5.6. Влияние степени замещения воды поверхностно-активными веществами на пористую структуру алюмосиликатных катализаторов (по данным [28]).

1 — изобутиловый спирт; 2 — изоамиловый спирт; 3 — кумол; 4 — бензол; I — объем пор; II — преобладающий радиус.

Влияние физических свойств интермицеллярной жидкости на структуру силикагеля (по данным [30])

| Интермицеллярная жидкость | Поверхностное натяжение, эрг/см | Теплота смачивания, эрг/см ² | I серия | | II серия | |
|---------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| | | | Объем пор, см ³ /г | Преобладающий радиус пор, Å | Объем пор, см ³ /г | Преобладающий радиус пор, Å |
| Вода . . | 72,75 | — | 0,32 | 12 | 0,35 | 14 |
| Метанол | 22,55 | 250 | 0,69 | 16 | 0,78 | 15 |
| Этанол . . | 22,32 | 205 | 1,00 | 19 | 0,79 | 15 |
| n-Пропанол | 23,70 | 185 | 1,13 | 21 | 0,87 | 17 |
| Изопропанол | 21,24 | — | 1,15 | 20 | 1,04 | 18 |
| n-Бутанол . | 24,57 | 170 | 1,35 | 22 | 1,30 | 21 |
| Изобутанол . . | 22,98 | — | 1,49 | 22 | 1,46 | 31 |

шим объемом и радиусом пор обладают образцы, не подвергавшиеся обработке поверхностно-активными веществами. Замена менее 60% воды не оказывает заметного влияния на пористую структуру алюмосиликагеля. После замещения 60% воды изобутиловым спиртом наблюдается резкое увеличение объема пор — от 0,44 до 2,42 см³/г. Средний радиус пор при этом возрастает от 22 до 110 Å. Природа ПАВ не оказывает существенного влияния на объем и распределение пор по радиусам.

Образование более крупнопористой структуры силикагеля при сушке его в атмосфере паров органических веществ наблюдали и другие авторы. Однако связь между величиной поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости и пористой структурой ксерогеля оказалась довольно сложной. Так, в работе [29] было найдено, что, хотя поверхностное натяжение бензола, толуола и ксилола одинаково, структура образующихся ксерогелей SiO₂ различна. В более поздней работе те же авторы [30] исследовали влияние физических свойств ряда спиртов на структуру ксерогелей SiO₂ (табл. 5.8). Видно, что и здесь связи между пористой структурой и поверхностным натяжением жидкости не наблюдается: при переходе от метанола к изобутанолу пористая структура значительно меняется, в то время как поверхностное натяжение приблизительно постоянно. Напротив, убывание теплоты смачивания, характеризующей интен-

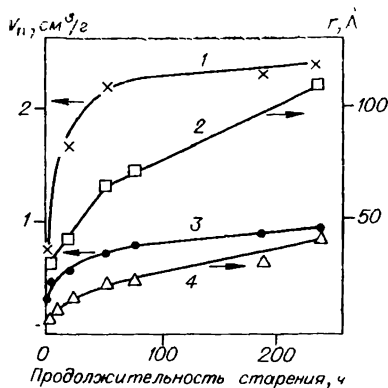


Рис. 5.7. Влияние продолжительности старения и воздействия уксусной кислоты на пористую структуру силикагеля (по данным [32]). 1, 2 — гидрогель — уксусная кислота; 3, 4 — гидрогель — вода.

ствие, тем более развитой пористостью обладает образующийся силикагель. Аналогичные результаты получены в работе [31] при исследовании влияния ряда спиртов в интервале от C_1 до C_7 .

Регулирование пористой структуры возможно также комбинированным воздействием продолжительности старения и понижения поверхностного натяжения. В работе [32] гидрогель SiO_2 получали при pH 6,5 и промывали водой с pH 6,8. После старения гель стабилизировали двукратной обработкой 0,5 н. HCl и промывали

сивность взаимодействия молекул спирта со скелетом геля, обуславливает увеличение объема и радиуса пор.

На основании полученных результатов авторы [30] пришли к заключению, что прямая связь между поверхностным натяжением интермицеллярной жидкости, ее дипольным моментом и объемом пор ксерогеля отсутствует. Пористая структура ксерогеля зависит от интенсивности взаимодействия интермицеллярной жидкости со скелетом геля; чем слабее это взаимодей-

Т а б л и ц а 5.9

Характеристика пористой структуры окиси алюминия с различными добавками (по данным [33])

| Добавка | Количество добавки, мл/50 мл пульпы | Предельно-адсорбционный объем пор, cm^3/g | Эффективный радиус пор, Å |
|----------------------|-------------------------------------|---|---------------------------|
| — | — | 0,476 | 32 |
| Олеиновая кислота | 2 | 0,545 | 45 |
| 2,5%-ный раствор К-4 | 15 | 0,566 | 55 |
| 2,5%-ный раствор К-6 | 15 | 0,538 | 57 |

водой, с рН 3,5. Замену воды на органическую жидкость проводили декапацией. На рис. 5.7 по результатам работы [32] нанесена зависимость объема и радиуса пор от продолжительности старения для образцов, полученных сушкой гидрогелей (кривые 3, 4) и после замещения воды уксусной кислотой (кривые 1, 2). Как видно, по мере увеличения продолжительности старения объем пор в обоих случаях монотонно возрастает. Абсолютное значение величины объема пор для образцов, полученных в присутствии уксусной кислоты, значительно больше, чем полученных из гидрогелей. Аналогичная зависимость наблюдается и для преобладающего радиуса пор.

Исследование влияния ПАВ на пористую структуру гидроокиси и окиси алюминия дало разноречивые результаты. Например, в работе [33] изучали влияние органических кислот и полиакриламидов К-4 и К-6, вводимых при формовании, на пористую структуру окиси алюминия. Результаты работы (табл. 5.9) показали, что введение водных растворов ПАВ в пульпу обуславливает увеличение объема и эффективного радиуса пор. Величина поверхности окиси алюминия при этом не изменяется.

В противоположность этому введение раствора желатины не оказывает существенного влияния на пористую структуру [34].

Эти результаты, по-видимому, показывают, что изменение пористой структуры, наблюдавшееся различными авторами при замене воды органическими соединениями, обусловлено суммарным воздействием как поверхностного натяжения, так и краевого угла смачивания, зависящего от химической природы системы интермицеллярная жидкость — твердое тело.

2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ФОРМОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ СВЯЗУЮЩИХ²

Как видно из предыдущего изложения, изменением условий приготовления (рН золя и промывных вод, продолжительности созревания, свойств интермицелляр-

² В дальнейшем для краткости этот метод будем называть методом «склеивания».

ной жидкости и др.) пористую структуру ксерогелей можно варьировать в широких пределах. Однако такой метод синтеза имеет ряд недостатков, к которым в первую очередь относится ограниченность возможностей регулирования распределения пор по радиусам: ксерогели, образующиеся из гелей, обладают преимущественно однороднопористой структурой, формирование из них разнороднопористой структуры связано с известными трудностями вследствие недостаточной воспроизводимости. Для получения разнороднопористых структур более пригоден метод формирования дисперсных однороднопористых частиц с помощью связующего. Метод состоит из следующих стадий: 1) синтез «скелета», т. е. однороднопористого материала с заданным преобладающим размером пор, его измельчение; 2) смешение измельченного материала со связующим и формовка; 3) сушка и прокаливание. В качестве связующего может быть использован гель или золь того же вещества, из которого состоит твердая фаза, или постороннее вещество, обладающее вяжущими свойствами.

В настоящем разделе обсуждается влияние различных факторов на пористую структуру полидисперсных систем. Можно думать, что и в этом случае объем и размер пор будет определяться размером и плотностью упаковки элементов структуры. В соответствии с этим в дальнейшем будет рассмотрено влияние влажности и интенсивности механической обработки, природы и количества связующего, размеров частиц материала на пористую структуру ксерогелей.

2.1. Влажность и интенсивность механической обработки

Исследование влияния влажности пасты перед формовкой бидисперсного силикагеля, получаемого склеиванием прокаленного и размолотого силикагеля гелем SiO_2 , показало, что радиус и объем тонких пор не зависят от влажности формируемой пасты и равны соответственно радиусу и объему пор исходного силикагеля (рис. 5.8). Размер крупных пор, а также общий объем их определяются влажностью пасты. С увеличением влажности пасты от 51 до 62 вес. % радиус крупных пор

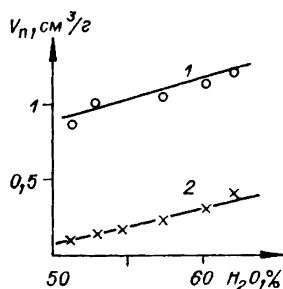


Рис. 5.8. Зависимость общего объема пор (1) и объема макропор (2) от влажности формируемой пасты [35].

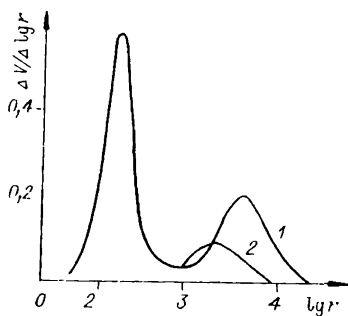


Рис. 5.9. Зависимость пористой структуры железохромового катализатора от влажности формируемой пасты [36].

Влажность, % H_2O : 1 — 25; 2 — 20.

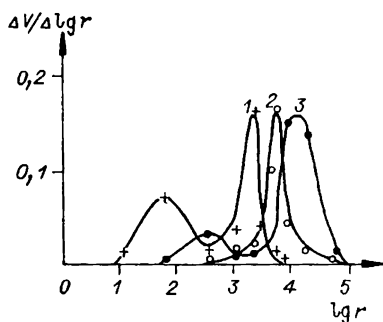


Рис. 5.10. Распределение объема пор по радиусам в зависимости от дисперсности исходного порошка [40].

1 — мелкие поры; 2 — средние; 3 — крупные.

Таблица 5.10

Влияние влажности пасты при формировании на пористую структуру осажденного силикагеля (по данным [37,38])

| Содержание воды в геле, вес. % | Объем пор (V_p), см ³ /г | Объем воды на 1 г SiO ₂ (V_v), см ³ /г | V_v/V_p | Преобладающий радиус пор, Å |
|--------------------------------|---|--|-----------|-----------------------------|
| 98,0 | 1,60 | 7,3 | 4,58 | 120 |
| 77,0 | 0,88 | 3,5 | 3,80 | 80 |
| 72,8 | 0,77 | 2,7 | 3,52 | 50 |
| 67,0 | 0,66 | 2,0 | 3,09 | 37 |

возрастает от 3000 до 10000 Å, а объем их увеличивается от 0,1 до 0,4 см³/г [35].

Аналогичная зависимость наблюдалась и в работе [36], в которой было показано, что объем и преобладающий радиус крупных пор в железохромовом катализаторе, полученном формовкой окиси железа и хромового

Таблица 5.11

Влияние длительности смешения на пористую структуру бидисперсного силикагеля [35]

| Количество циклов | Степень деструкции, % | Влажность формируемой пасты, % | $r < 100$ Å | | $r > 1000$ Å | | Общий объем пор, см ³ /г | Примечание |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------|--------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | | | r , Å | V , см ³ /г | r , Å | V , см ³ /г | | |
| 1 | 35 | 62,3 | 50 | 0,70 | 13 000 | 0,55 | 1,35 | Масса при формировании отжималась |
| 2 | 70 | 61,3 | 50 | 0,70 | 4 000 | 0,27 | 1,15 | Формуется хорошо |
| 3 | 75 | 60,0 | 50 | 0,70 | 6 000 | 0,20 | 1,10 | То же |
| 4 | 89 | 58,5 | 50 | 0,75 | 2 000 | 0,13 | 1,00 | » |
| 5 | 93 | 58,1 | 50 | 0,70 | 1 500 | 0,10 | 0,95 | Добавлено 50 мл воды |

Примечание. Исходная фракция 50—100 мкм. Связующее — смесь гидрогеля SiO₂ (10%) и силиката калия (5% SiO₂).

ангидрида, зависят от содержания воды в пасте перед формовкой. Даже небольшое уменьшение влажности — всего от 25 до 20% — приводит к существенному изменению структуры крупных пор (рис. 5.9): увеличению плотности упаковки макрочастиц, уменьшению объема и размера пор с радиусом больше 1000 \AA ; структура тонких пор при этом не изменяется.

Влажность пасты перед формовкой оказывает большое влияние также на пористую структуру силикагелей, получаемых осаждением коагеля из растворов силиката натрия в присутствии азотнокислого аммония с последующей пластификацией и формовкой [37, 39]. При уменьшении содержания воды в геле от 88 до 67% объем пор уменьшается более чем в 2 раза, а преобладающий радиус пор — в 3 раза (табл. 5.10).

В упомянутой выше работе [35] исследовано влияние интенсивности механической обработки пасты на вальцах на пористую структуру готового продукта. Изменение интенсивности механической обработки достигалось изменением числа циклов при одинаковом зазоре между валками, равном 50 мкм. После каждого цикла в специально отобранных пробах определяли дисперсность частиц «скелета» в пасте после прохождения через валки. Результаты исследования показали, что объем и радиус тонких пор не зависят от интенсивности смешения, а объем и распределение по радиусам крупных пор, напротив, зависят очень сильно. При увеличении интенсивности обработки (числа циклов) объем крупных пор уменьшается (табл. 5.11).

Исследование влажных паст перед формовкой показало, что в процессе механической обработки происходит более или менее сильное измельчение исходного скелета — его деструкция. Степень деструкции исходных частиц зависит от типа смесителя. Так, например, при смешении этой же массы в Z-образном смесителе степень деструкции составляла всего 43% вместо 70 при смешении на вальцах. В результате этого после обработки на вальцах происходит более плотная упаковка массы и снижение объема макропор от 0,25 до 0,13 см³/г для образцов, обработанных в Z-образном смесителе и на вальцах соответственно.

Следовательно, поскольку на вторичную пористую структуру сильное влияние оказывает содержание воды

в пасте, то сопоставление влияния различных факторов правомерно только при одинаковой влажности пасты перед формовкой.

2.2. Количество и природа связующего

Цеолиты. Синтетические цеолиты обычно получают в виде порошка, поэтому в большинстве случаев их надо гранулировать. Характер вторичной пористости, образующейся при гранулировании, имеет большое значение для последующего использования. Систематическое исследование влияния различных факторов на характер вторичной пористой структуры было проведено Ионе [40]. В качестве связующего использовались глины и основные соли алюминия. Измерения показали, что при изменении содержания основных солей в массе от 8 до 18% (в пересчете на Al_2O_3) плотность упаковки возрастает, вследствие чего объем крупных пор размером 1550—12500 Å уменьшается. Объем пор размером 2,9—800 Å, обусловленный самим связующим, возрастает. Изменение основности солей алюминия от $Al/NO_3 = 2$ до 4 не влияет на пористую структуру гранул цеолита. Это свидетельствует об одинаковом характере взаимодействия этих солей с поверхностью щелочного алюмосиликата. Раствор основной соли $Al(OH)_2NO_3$, имеющий pH 1,5, частично разрушает кристаллы цеолита, вследствие чего структура и адсорбционные свойства продукта изменяются. Автор считает, что природа связующего оказывает очень большое влияние на «архитектуру» гранул. В случае продукта, полученного склеиванием с помощью глины, каркас гранулы образован сравнительно малопористыми частицами глины, которые частично экранируют поверхность кристаллитов цеолита. При склеивании основной солью связующее располагается главным образом в точках контакта кристаллов друг с другом, поэтому степень экранирования поверхности цеолитов в этом случае меньше.

Силикагель. В работе [35] исследовано влияние количества и природы связующего на пористую структуру и прочность силикагеля. В качестве связующего использовали гель SiO_2 , полученный по [39], силикат калия и их смеси. Результаты представлены в табл. 5.12

Влияние содержания гидрогеля SiO_2 на пористую структуру и прочность бидисперсного силикагеля [35]

| Содержание гидрогеля SiO_2 , % | Влажность пасты, % | $r < 1000 \text{ \AA}$ | | $r > 1000 \text{ \AA}$ | | Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|---|--------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|---|
| | | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | |
| 15 | 60,5 | 50 | 0,82 | 5 500 | 0,25 | 1,12 |
| 20 | 62,5 | 50 | 1,00 | 6 000 | 0,30 | 1,40 |
| 40 | 65,0 | 50 | 0,95 | 9 000 | 0,30 | 1,22 |
| 60 | 70,0 | 50 | 0,90 | 15 000 | 0,30 | 1,28 |
| 80 | 74,0 | 50 | 0,90 | 25 000 | 0,15 | 1,10 |
| 100 | 72,0 | 50 | 1,00 | Нет | Нет | 1,00 |

Примечание. Исходная фракция 50—100 мкм.

и 5.13, из которых видно, что ксерогель, полученный сушкой гидрогеля, имеет однороднопористую структуру с преобладающим радиусом пор 50 \AA , поры с радиусом больше 1000 \AA отсутствуют. Введение в гидрогель 20% ксерогеля обуславливает образование $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ пор с радиусом больше 1000 \AA . При увеличении доли твердых частиц в пасте от 40 до 85% объем крупных пор остается постоянным, равным $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Размер тонких пор ($r < 1000 \text{ \AA}$) для всех образцов одинаков (см. табл. 5.12).

Таблица 5.13

Влияние химической природы связующего на пористую структуру и прочность бидисперсного силикагеля [35]

| Связующее, % SiO_2 | | Влажность пасты, % | $r < 1000 \text{ \AA}$ | | $r > 1000 \text{ \AA}$ | | Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|-----------------------------|---------------|--------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|---|
| гидрогель SiO_2 | силикат калия | | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | |
| 0 | 0 | 72,0 | 50 | 0,90 | — | — | 0,90 |
| 20 | 0 | 52,5 | 50 | 1,00 | 6000 | 0,30 | 1,30 |
| 10 | 10 | 56,0 | 110 | 0,65 | 2500 | 0,22 | 0,90 |
| 0 | 20 | 54,0 | 250 | 0,63 | 3000 | 0,12 | 0,75 |

Примечание. Исходная фракция 50—100 мкм.

При использовании в качестве связующего гидрогеля SiO_2 структура тонких пор образцов соответствует размеру и объему пор исходного силикагеля (см. табл. 5.13). Замена гидрогеля SiO_2 силикатом калия приводит к увеличению размера тонких пор и уменьшению их объема. С повышением доли силиката калия в связующем объем макропор уменьшается.

В работе [41, 42] в качестве связующего использовали золь SiO_2 и основные нитраты алюминия. Исследование влияния дисперсности золя при постоянном его содержании и изменении содержания для одного и того же золя показало, что: а) пористая структура получаемого силикагеля не зависит от дисперсности связующего, механическая прочность при увеличении дисперсности возрастает; б) увеличение количества связующего приводит к увеличению плотности, уменьшению объема макропор.

2.3. Размер частиц исходного материала

Цеолиты. В работе Ионе [40] исследовано влияние размера частиц исходного материала на вторичную пористую структуру гранулированных цеолитов. Показано, что с увеличением степени дисперсности исходного цеолита объем вторичных пор и размер преобладающих радиусов уменьшается (рис. 5.10). Для монодисперсного материала преобладающий радиус пор составляет приблизительно $1/4$ от преобладающего размера кристаллов независимо от их абсолютной величины. При использовании полидисперсных кристаллов объем и преобладающий радиус пор получаемых гранул меньше, чем в случае монодисперсного материала.

Силикат магния. При соответствующей механической и термической обработке силикаты магния образуют механически очень прочные структуры, сравнимые по прочности с корундом. Поэтому, а также вследствие химической инертности они представляют интерес как возможные носители для катализаторов, используемых в кипящем слое. В работе [43] образцы «скелета» готовились совместным осаждением из солей и смешением окислов и после сушки прокаливались 6 ч при 950°C . В качестве связующего использовали гель $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, полученный совместным осаждением.

Влияние механической обработки и количества HNO_3 на пористую структуру образцов Al_2O_3 , прокаленных при 500° (по данным [44])

| Исходная гидроокись | Способ обработки | Объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$) радиусом, \AA | | | | Преобладающий радиус пор, \AA | |
|-----------------------|---|---|----------|-------|-------|--|------------------|
| | | <100 | 100—1000 | >1000 | общий | микропоры | макропоры |
| Псевдобемит-нитратный | Неформованный | 0,54 | 0,18 | 0,53 | 1,25 | 40—80 | $5 \cdot 10^3$ |
| | Формованный с добавкой HNO_3 , % | | | | | | |
| | 0,5 | 0,51 | 0,22 | 0,46 | 1,19 | 56 | $4,5 \cdot 10^3$ |
| | 1,0 | 0,59 | 0,17 | 0,39 | 1,15 | 35 | $3,5 \cdot 10^3$ |
| | 2,5 | 0,50 | Нет | 0,23 | 0,80 | 40—90 | Нет |
| Байерит-нитратный | 5,0 | 0,59 | » | Нет | 0,59 | 70 | » |
| | Неформованный | 0,19 | 0,19 | 0,80 | 1,18 | — | $2 \cdot 10^3$ |
| | Обработан 5%-ной HNO_3 | 0,26 | 0,20 | 0,23 | 0,68 | — | $1 \cdot 10^3$ |

Результаты измерений объема пор и распределения его по радиусам показали, что размер элементов структуры существенно влияет на характер пористой структуры: хотя исходный материал имеет однороднопористую структуру и практически не содержит крупных пор, программы образцов, полученных склеиванием размолотого материала, обнаруживают присутствие крупных пор, объем и размер которых при увеличении размера исходных частиц возрастают. А именно: в образце, полученном склеиванием самых крупных частиц (~ 100 мкм), 20% общего объема пор приходится на поры больше 10^4\AA , есть даже поры радиусом около $6 \cdot 10^4 \text{\AA}$. В образце, полученном из частиц размером 80 мкм, поры радиусом 10^4\AA практически отсутствуют, порометрическая кривая резко сдвинута влево, в сторону меньших радиусов. Образец, полученный из частиц

размером менее 1 мкм, не имеет пор больше 500 Å. Аналогичным образом по мере уменьшения размера частиц преобладающий радиус крупных пор смещается в сторону уменьшения [43]. Следует, однако, отметить, что во всех случаях вычисленный на основании порогамм размер частиц, образующих крупные поры, в 6—10 раз меньше исходных. Это показывает, что при механической обработке даже такого прочного материала, как силикат магния, происходит разрушение исходных частиц и реальная пористая структура образована продуктами их разрушения.

Оксид алюминия. В известных случаях гидроокись алюминия целесообразно получать в виде сравнительно крупнокристаллического порошка. Однако катализаторы на основе такой гидроокиси механически непрочны и нуждаются в дополнительной операции — формовке. В таких случаях формирование пористой структуры можно осуществлять путем механической обработки гидроокиси (например, в Z-образном смесителе) с водой или слабым раствором кислоты. При этом поверхностный слой частиц гидроокиси пептизируется или реагирует с кислотой, образуя основные соли, служащие связующим. При механической обработке в смесителе образуется пластичная масса, которая хорошо формуется и после сушки и прокаливания обладает хорошей прочностью.

Степень воздействия кислотной обработки на пористую структуру зависит от кристаллической структуры гидроокиси (табл. 5.14). Как видно из рис. 5.11, при воздействии кислоты одинаковой концентрации псевдобемит и байерит образуют гидроокиси различной структуры. Псевдобемит образует однороднопористую, не содержащую крупных пор. В противоположность этому

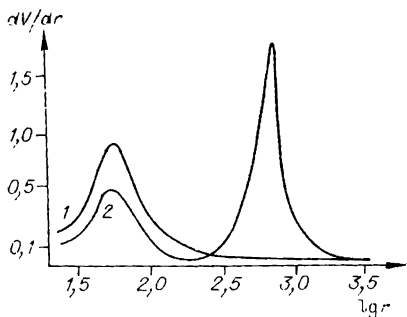


Рис. 5.11. Распределение объема пор по радиусам для образцов псевдобемитной (1) и байеритной (2) гидроокисей, обработанных 5%-ной HNO_3 [44].

Влияние размера исходных частиц на пористую структуру бидисперсионного силикагеля [35]

| Размер исходных частиц, мкм | Влажность пасты, % | $r < 1000 \text{ \AA}$ | | $r > 1000 \text{ \AA}$ | | Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|---|
| | | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | $r, \text{ \AA}$ | $V, \text{ см}^3/\text{г}$ | |
| 200—100 | 54 | 80 | 0,75 | 4 000 | 0,17 | 0,90 |
| 100—50 | 54 | 85 | 0,80 | 4 000 | 0,17 | 1,00 |
| 50—25 | 57 | 80 | 0,75 | 5 000 | 0,20 | 0,96 |
| 25—10 | 57 | 80 | 0,75 | 7 000 | 0,20 | 1,00 |
| 10—5 | 56 | 85 | 0,70 | 12 000 | 0,22 | 0,95 |
| 5—2,5 | 57 | 80 | 0,65 | 4 000 | 0,22 | 0,90 |

Примечание. Исходный силикагель: удельная поверхность $280 \text{ м}^2/\text{г}$, радиус пор 50 \AA , объем пор $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$. Связующее — силикат калия (20% SiO_2).

образцы, полученные из крупнокристаллической гидроокиси байеритной структуры, не подвергающиеся значительной деструкции при механической обработке, сохраняют крупнопористую структуру и после формовки (см. рис. 5.11, кривая 2).

Таким образом, пористая структура гидроокиси и окисей алюминия, получаемых этим способом, зависит от кристаллической структуры, степени дисперсности гидроокиси и от условий механической обработки [44].

Силикагель. Менее однозначные результаты получены при исследовании влияния размера исходных частиц силикагеля. Так, в работе [42] найдено, что при склеивании силикагеля ШСМ с размером частиц 3—7 мкм общий объем пор изменяется от 0,4 до $0,46 \text{ см}^3/\text{см}^3$, а преобладающий радиус пор возрастает от примерно 10^3 до 10^4 \AA . В отличие от этого в работе [35] не найдено влияния размера исходных частиц на пористую структуру получаемого продукта. В самом деле, как видно из табл. 5.15, при изменении диаметра исходных частиц силикагеля примерно в 40 раз объем как мелких, так и крупных пор и их радиусы практически не изменяются. По-видимому, это обусловлено разрушением исходных частиц при смешении «скелета» со связующим в смесителе или на вальцах, доведением их размеров

до какой-то средней величины, характерной для данного типа смесительного устройства.

Изложенные результаты показывают, что увеличение размера частиц, из которых построено пористое тело (элементов структуры), и их прочности в отношении механического и химического воздействия обуславливает увеличение объема и размера крупных пор.

2.4. Механизм формирования структуры пористых тел, получаемых из гелей и их смесей с твердыми частицами

Изложенный в настоящем разделе экспериментальный материал позволяет сделать некоторые выводы о влиянии условий приготовления на характер пористой структуры тел, получаемых из гелеобразных или смешанных систем, содержащих наряду с гелем твердые частицы.

1. В условиях малой продолжительности старения, невысокой температуры и промывки водой с низким рН некристаллизующиеся гели образуют ксерогели с тонкопористой структурой. Напротив, увеличение продолжительности старения, рН золя и промывных вод, а также адсорбция катионов благоприятствуют образованию сравнительно крупнопористой структуры. Поскольку эти факторы определяют рост и срастание первичных частиц, можно думать, что наблюдаемое экспериментально увеличение объема и радиуса пор обусловлено увеличением размеров элементов структуры и прочности их связи друг с другом.

2. Замещение интермицеллярной воды перед сушкой органическими жидкостями благоприятствует увеличению объема и радиуса пор вследствие уменьшения сжимаемости скелета. Так как в ряде случаев для веществ, обладающих близкими значениями поверхностного натяжения, но различающихся химической природой, наблюдаются существенные изменения пористой структуры (например, в случае гомологического ряда спиртов), то, по-видимому, существенное влияние оказывает также взаимодействие между поверхностью геля и интермицеллярной жидкостью, изменяющее величину краевого угла смачивания.

3. Образцы, получаемые формовкой исходного материала («скелета»), полидисперсны: система тонких пор определяется пористой структурой скелета, система крупных пор — условиями формования («склеивания»). В тех случаях, когда связующего вводится не слишком много и оно не обладает корродирующими свойствами, тонкопористая структура формованного материала не отличается существенно от структуры исходного материала и связующее не вносит заметной доли в формирование пористой структуры. Структура крупных пор определяется условиями склеивания, а именно: увеличение интенсивности механической обработки пасты приводит к уменьшению объема и преобладающего радиуса крупных пор. Напротив, увеличение влажности пасты, размера частиц и прочности исходного материала обуславливает увеличение размера и объема крупных пор.

Некоторые исследователи предположили, что пористая структура, т. е. объем пор и распределение их по радиусам, определяется соотношением двух факторов, действующих в противоположных направлениях: величиной капиллярных сил, сжимающих структуру, и степенью ее сопротивляемости сжатию. Первый фактор определяет плотность упаковки и зависит от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, взаимодействия ее с гидроокисью (угла смачивания и ряда других причин). Второй фактор определяется размером частиц, из которых построено тело, и прочностью их связи между собой.

Действительно, как было показано, все факторы, препятствующие росту частиц (малая продолжительность старения геля, низкое значение рН золя и промывных вод и т.п.), обуславливают возникновение весьма тонкопористой структуры; и наоборот, факторы, благоприятствующие росту частиц (увеличение рН старения и промывки, температуры, продолжительности старения и т. п. — см. гл. I), приводят к увеличению размера и объема пор. В том же направлении должно влиять и уменьшение сил сжатия скелета.

Более сложным мыслится механизм формирования пористой структуры гидроокиси алюминия, который можно представить следующим образом: влажная гидроокись — это сплошная масса, в которой кристаллиты находятся внутри более или менее толстых оболочек из аморфной фазы, образующей коагуляционную структуру.

При механической обработке гидрогеля аморфная часть его пептизируется и коагуляционная структура разрушается, в результате чего становится возможной более плотная и равномерная упаковка частиц, что обуславливает уменьшение объема и радиуса крупных пор.

В процессе сушки происходят значительные изменения пористой структуры и состава коагеля: находящаяся в геле вода удаляется, между крупными кристаллитами образуются пустоты — поры, аморфная фаза кристаллизуется. Возникающие при этом весьма мелкие кристаллиты гидроокиси срастаются между собой и с крупными кристаллитами, цементируя таким образом всю массу в единый прочный каркас. Кристаллическая компонента гидроокиси образует жесткий скелет, противостоящий деформирующему действию капиллярных сил, развивающихся при сушке, аморфная часть, напротив, сильно деформируется.

Поэтому пористая структура продукта зависит от соотношения между кристаллической и аморфной фазами: чем выше степень окристаллизованности гидроокиси, тем более крупнопористой структурой будет обладать готовый продукт, и наоборот, из аморфных осадков образуются тонкопористые структуры.

При механической обработке в присутствии кислоты последняя реагирует с гидроокисью. Образующийся в результате этого поверхностный слой основных солей увеличивает пластичность массы, становится возможной более плотная упаковка частиц, и преобладающий радиус крупных пор уменьшается. Пористая структура продукта механохимической обработки определяется дисперсностью частиц гидроокиси и глубиной взаимодействия ее с кислотой. Последняя зависит от концентрации кислоты и кристаллической структуры гидроокиси: кристаллиты нитратного бемита сильно деформируются даже при воздействии 1%-ной HNO_3 , а при обработке 5%-ной HNO_3 образуется сплошная аморфная масса; полученная таким образом гидроокись обладает весьма тонкопористой структурой. Кристаллиты байерита сохраняют размер и форму даже после истирания с 10%-ной HNO_3 , в результате этого пористая структура такой гидроокиси характеризуется большим объемом крупных пор.

Из изложенного следует, что пористая структура гидроокиси алюминия тесно связана со степенью кристал-

лизации и ее кристаллической структурой: увеличение глубины кристаллизации и размеров кристаллитов благоприятствует росту объема и среднего диаметра пор. Вследствие этого все факторы, обуславливающие увеличение степени кристаллизации (повышение pH, продолжительности старения и т. п.), приводят к увеличению объема и размера пор.

Механизм формирования пористой структуры систем, получаемых смешиванием измельченного материала со связующим, можно представить следующим образом: при механической обработке сухого (или прокаленного) компонента системы со связующим происходит тиксотропная пептизация последнего, масса приобретает связанность, пластичность и соответственно формуемость. Коллоидное связующее равномерно распределяется между твердыми частицами скелета, на поверхности которых находятся гидроксильные группы. В процессе сушки гидроксильные группы геля и твердых частиц конденсируются с образованием кислородных мостиков, которые обуславливают образование прочных связей.

Пористая структура образцов, получаемых смешением измельченного материала со связующим, может включать поры трех видов: исходного материала, поры между частицами «скелета» и поры, образуемые связующим.

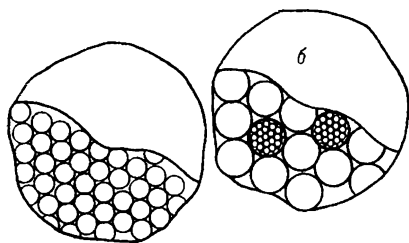


Рис. 5.12. Схематическое изображение моно- (а) и бидисперсной (б) структуры [45].

В тех случаях, когда количество связующего невелико и не вносит заметного вклада в пористую структуру системы, объем и размер тонких пор определяются пористой структурой исходных частиц, а крупных пор — размером частиц скелета и плотностью их упаковки. В идеальном

случае, когда склеиванию подвергают монодисперсные, некорродируемые связующим частицы, образующуюся структуру можно рассматривать как биглобулярную, т. е. состоящую из частиц двух размеров: микрочастиц обычных размеров (50—200 Å в зависимости от способа получения и заданной величины поверхности) и макроча-

стиц, являющихся агрегатами первых, образующих бидисперсную структуру (рис. 5.12). В действительности, реальные структуры отличаются от идеальных наличием большего или меньшего количества пор промежуточных размеров. Причина этого заключается в полидисперсности скелета, вследствие которой внутри макропор, составленных крупными частицами, внедряются более мелкие, образующие новую систему пор меньшего размера. В итоге появляется некоторый объем промежуточных пор, обуславливающих расширение максимума на дифференциальной порограмме. Наблюдаемое во многих опытах возникновение промежуточных пор даже в том случае, когда склеиванию подвергали тщательно отсепарированный материал, обусловлено тем, что в процессе смешения имеет место деструкция исходных частиц.

В предельном случае, когда деструкция велика, зависимость между размером исходных частиц и макропористой структурой может сильно искажаться. Поэтому кроме величины макроглобул исходного материала на размер макропор сильное влияние оказывает прочность его частиц: чем выше прочность и соответственно меньше деструкция, тем ближе полученная структура к идеальной, тем резче наблюдается зависимость размеров макропор от величины частиц исходного материала. Важной причиной отклонения пористой структуры продукта от ожидаемой является коррозия исходного материала связующим.

Плотность упаковки частиц скелета определяется двумя факторами: влажностью пасты перед формовкой и механическим уплотнением массы в смесительном устройстве. Как показывают данные табл. 5.10, при уменьшении содержания воды в гидрогеле SiO_2 объем пор монотонно снижается. Однако объем пор, образовавшихся при сушке, не равен объему удаленной воды: при изменении влажности геля от 88 до 67% и соответственно уменьшении содержания воды на $5,3 \text{ см}^3/\text{г}$ SiO_2 объем пор уменьшается только на $0,94 \text{ см}^3/\text{г}$. Это показывает, что при уменьшении содержания воды в системе образуется более плотная структура, которая меньше изменяется при сушке. Увеличение плотности упаковки происходит также в смесительном устройстве и при формовке благодаря механическому уплотнению массы.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Во многих случаях формирование пористой структуры происходит при прокаливании исходных соединений. Кроме того, огромное большинство катализаторов используется или регенерируется в условиях высоких температур, в газовой среде, содержащей пары воды. Поэтому влияние условий прокаливания на формирование пористой структуры представляет большой интерес.

3.1. Влияние химической природы исходных веществ на формирование пористой структуры окислов

В тех случаях, когда в процессе прокаливания, активации или эксплуатации имеют место фазовые превращения, могут происходить существенные изменения пористой структуры. К сожалению, работ по этому вопросу опубликовано недостаточно. Рассмотрим несколько примеров такого рода.

Разложение гидроокисей алюминия. Образование пористой структуры при термическом разложении гидроокисей алюминия было предметом исследования ряда авторов. В частности, в работе [44] показано, что прокаливание гидроокиси не приводит к заметному изменению структуры крупных пор: как объем, так и их радиус практически постоянны (табл. 5.16). В противоположность этому тонкопористая структура более или менее изменяется. Как видно из табл. 5.16, гидроокись байеритной структуры не имеет пор размером меньше 100 \AA ; прокаливание ее при температуре 500° обуславливает образование значительного объема тонких пор с радиусом меньше 100 \AA и переходных пор с радиусом $100\text{--}1000 \text{ \AA}$. Объем пор, образующихся при разложении гидроокиси псевдобемитной структуры, значительно меньше.

Более детальное исследование структуры микропор, проведенное в работе [46], показало, что средний размер этих пор очень мал (менее 10 \AA) и в интервале $200\text{--}450^\circ\text{C}$ не зависит от степени разложения гидроокиси и температуры прокаливания. Толщина стенок между порами при достаточной степени разложения также мала (табл. 5.17).

Пористая структура продуктов дегидратации гидроокисей алюминия
(по данным [44])

| Исходные вещества | Кристаллическая структура | Объем пор (см ³ /г) радиусом, Å | | | | Преобладающий радиус макропор, Å $\cdot 10^{-3}$ |
|---|---|--|----------|-------|-------|---|
| | | <100 | 100—1000 | >1000 | общий | |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ | Псевдобемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0,6 | 0,29 | 0,93 | 1,82 | 21 |
| | | 0,75 | 0,42 | 0,95 | 2,12 | 11 |
| $\text{NaAlO}_2 + \text{HNO}_3$ | Псевдобемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0,11 | 0,35 | 0,76 | 1,22 | 5,0 |
| | | 0,37 | 0,40 | 0,82 | 1,59 | 6,3 |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ | Байерит $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0,0 | 0,07 | 0,68 | 0,75 | 3,0 |
| | | 0,2 | 0,31 | 0,73 | 1,24 | 2,0 |
| $\text{NaAlO}_2 + \text{HNO}_3$ | Байерит $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0,0 | 0,07 | 0,68 | 0,78 | 3,0 |
| | | 0,13 | 0,12 | 0,75 | 1,0 | 3,0 |
| | | 0,1 | 0,16 | 0,87 | 1,13 | 2,5 |

Таблица 5.17

Характеристика продуктов дегидратации байерита
(по данным [46])

| Температура разложения байерита, °C | Объем микропор, см ³ /г | Средняя ширина микропор, Å | Средняя толщина слоя между порами, Å |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 200 | 0,0075 | 8,4 | 670 |
| 250 | 0,1965 | 8,5 | 14,5 |
| 270 | 0,1972 | 9,4 | 14,9 |
| 450 | 0,1982 | 10,9 | 16,6 |

Разложение гидроокиси магния. При прокаливании гидроокиси и углекислого магния, так же как для тригидроксидов алюминия, наблюдаются существенные изменения пористой структуры: возникает значительный объем тонких пор, отсутствовавших в исходном веществе. Так, в работе [47], в которой изучали разложение синтетического магнезита и тригидрата углекислого магния (несквегонита), показано, что и в этом случае на-

блюдается аналогичная картина: при повышении температуры прокаливания объем и радиус крупных пор не изменяются. Объем тонких пор вначале возрастает от 0 до $0,37 \text{ см}^3/\text{г}$ для магнезита и до $0,535$ для несквегонита. При температурах выше 600° объем тонких пор постепенно уменьшается. Радиусы тонких пор при увеличении температуры прокаливания постепенно возрастают.

Система $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Бинарные цинкхромовые катализаторы синтеза метанола обычно готовят «сухим» или «мокрым» смешением окиси цинка с хромовым ангидридом с последующей сушкой, таблетированием и

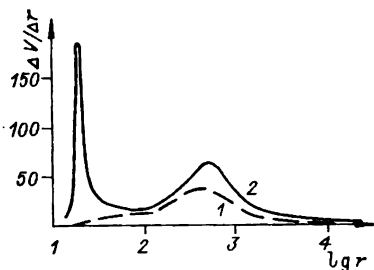


Рис. 5.13. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по размерам [48].

1 — невосстановленный катализатор;
2 — восстановленный.

восстановлением водородом. Исследование [48—50] показало, что невосстановленные катализаторы, приготовленные как «сухим», так и «мокрым» методом, состоят из крупных частиц, образующих грубодисперсную пористую структуру с преобладающим радиусом пор около 1000 \AA . В процессе восстановления при низких температурах происходит распад исходных

частиц, в результате которого средний размер их уменьшается от $5 \cdot 10^3$ до $65-80 \text{ \AA}$. Благодаря этому величина поверхности возрастает от примерно 3 до $170 \text{ м}^2/\text{г}$ и общий объем пор от $0,085$ до $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$. Это возрастание в основном обусловлено образованием тонких пор, радиус которых зависит от температуры восстановления и при 400° составляет менее 15 \AA ; объем их увеличивается от $6 \cdot 10^{-3}$ до $96 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Объем и радиус макропор почти не изменяются (рис. 5.13). Авторы [49] считают, что в отсутствие спекания (при температурах $< 300^\circ$) при увеличении степени восстановления размер частиц окислов не изменяется, растет лишь их количество. При температурах $300-350^\circ$ имеет место большее или меньшее спекание первичных частиц. При этом объем как тонких, так и крупных пор не изменяется, но радиус их постепенно возрастает. Выше 350° тонкие поры исчезают.

Таким образом, результаты исследований различных авторов показали, что во многих случаях, когда разложение происходит при температурах ниже температуры спекания, фазовые превращения обуславливают изменение пористой структуры в направлении увеличения объема тонких пор. Объем крупных пор практически не изменяется. Величина прироста объема тонких пор зависит от химической природы исходных веществ и продуктов реакции.

3.2. Механизм образования пор в процессе термического разложения исходных веществ при температурах ниже температуры спекания

В предыдущем изложении было показано, что на формирование пористой структуры при прокаливании сильное влияние оказывает химическая природа исходного и конечного вещества. В одних случаях, например для бемита, гематита и др., фазовые переходы не влияют заметным образом на пористую структуру; в других — пористая структура продукта сильно отличается от структуры исходной гидроокиси, как это наблюдается при превращении тригидроксидов алюминия, гидроокиси и карбоната магния и др. Для последних характерно, что исходные вещества состоят из сравнительно крупных кристалликов (от одного до нескольких микрон), распадающихся в процессе фазового превращения на множество мелких кристалликов окиси, образующих псевдоморфозу по исходному веществу [51]. Вследствие того, что плотность окиси выше плотности исходного вещества, а удельный объем соответственно меньше, величина образующейся частицы меньше исходной. А поскольку при обычных температурах термического разложения скорость диффузии молекул в твердом теле невелика, между частицами окисла возни-

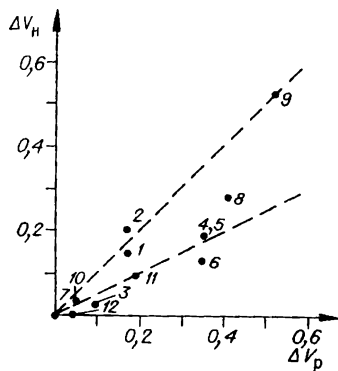


Рис. 5.14. Зависимость между расчетным и наблюдаемым изменением объема тонких пор.

Влияние химической природы исходного соединения на увеличение объема пор

| № п/п | Состав исходного вещества | Конечный продукт | Плотность, г/см ³ | | | Расчетное значение ΔV_p | Наблюдаемое значение ΔV_n | Литературная ссылка |
|-------|---|--|------------------------------|--------|----------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | | | исходное вещество | окисел | α | | | |
| 1 | Псевдобемит | Al ₂ O ₃ | 2,7 | 3,4 | 2 | 0,175 | 0,15(0,3) | [44] |
| 2 | | Al ₂ O ₃ | 2,7 | 3,4 | 2 | 0,175 | 0,22 | [44] |
| 3 | Бемит | Al ₂ O ₃ | 3,03 | 3,4 | 2 | 0,096 | 0,021 | [46] |
| 4 | Байерит | Al ₂ O ₃ | 2,42 | 3,4 | 2 | 0,356 | 0,191 | [46] |
| 5 | | Al ₂ O ₃ | 2,42 | 3,4 | 2 | 0,356 | 0,2 | [44] |
| 6 | | Al ₂ O ₃ | 2,42 | 3,4 | 2 | 0,356 | 0,13 | [44] |
| 7 | Силикагель | SiO ₂ | 2,2 | 2,2 | 1 | 0,0 | 0,0 | [38] |
| 8 | MgCO ₃ | MgO | 3,037 | 3,6 | 1 | 0,412 | 0,28 | [47] |
| 9 | MgCO ₃ ·3H ₂ O | MgO | 1,852 | 3,6 | 1 | 0,572 | 0,535 | [47] |
| 10 | FeOON | α -Fe ₂ O ₃ | 4,28 | 5,24 | 2 | 0,05 | 0,02—0,04 | [54] |
| 11 | ZnCrO ₄ ·Zn(OH) ₂ | 3ZnO·ZnOCr ₂ O ₄ | 3,75 | 5,5 | 1 | 0,196 | 0,08—0,09 | [48, 50] |
| 12 | SnO ₂ ·xH ₂ O | SnO ₂ | 5,8 | 6,1 | 1 | 0,04 | 0 | [55, 56] |

Примечание. Плотность образцов 1,2 и 11 определена экспериментально; 3—10 — из справочника химика [57]; 12 — интерполяцией по [56].

кают промежутки, образующие систему пор [52]. В идеальном случае, когда отсутствуют побочные процессы (например, спекание), объем пор, образовавшихся при прокаливании, должен быть равен изменению удельного объема при превращении исходного вещества в окисел. Для проверки этого в табл. 5.18 и на рис. 5.14 представлена зависимость между расчетным изменением удельного объема исходного вещества и продукта его разложения (ΔV_p) и приростом объема тонких пор (ΔV_n) для систем различного состава. ΔV_p рассчитывали по уравнению $\Delta V_p = \alpha M_1 / \rho_1 M_2 - 1 / \rho_2$, где ρ_1 и ρ_2 — истинная плотность исходного вещества и продукта; M_1 и M_2 — их молекулярные веса; α — число молей исходного компонента, из которого образован 1 моль окисла [53].

Как видно, между объемом пор, образовавшихся при разложении исходного вещества, и расчетным существует явно выраженная симбатность: чем больше ΔV_p , тем больше прирост объема пор, наблюдаемый экспериментально. Однако абсолютные значения ΔV_n соответствуют расчетным только для небольшой части веществ. В основном экспериментальные значения примерно в 2 раза ниже расчетных. Это может быть обусловлено: а) частичным спеканием очень мелких и потому легкоподвижных частиц окисла вследствие недостаточно интенсивного отвода продуктов реакции разложения (воды, CO_2 и т. п.); б) образованием ультратонких пор, недоступных для измерения; в) неправильными значениями плотности исходных веществ, принятыми в большинстве случаев по справочным данным, которые часто не соответствуют действительности вследствие несовершенной окристаллизованности образцов и наличия примесей продуктов неполного гидролиза. Тем не менее таблица и график показывают явное существование зависимости между уменьшением удельного объема вещества при термическом разложении и объемом образующихся пор.

Следовательно, подбор исходных веществ является одним из эффективных методов создания желаемой пористой структуры: если необходимо синтезировать катализатор или адсорбент, обладающий большим объемом тонких пор, нужно исходить из веществ, разлагающихся при невысоких температурах, при которых еще не происходит интенсивного спекания, и при разложении которых существенно уменьшается удельный объем.

4. ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ ПРИ СПЕКАНИИ

Выше мы рассмотрели формирование пористой структуры окислов при термическом разложении исходных веществ в условиях, когда спекание не оказывает существенного влияния на образующуюся структуру. В реальных условиях приготовления и эксплуатации катализаторов зачастую создаются условия; в которых возможно спекание, приводящее к резкому изменению или даже уничтожению первоначальной структуры. Поскольку этот процесс будет оказывать весьма существенное влияние на каталитические или сорбционные свойства продуктов, рассмотрение закономерностей изменения пористой структуры в условиях, когда возможно спекание, представляет большой интерес.

4.1. Влияние температуры прокаливания в вакууме и сухом воздухе на пористую структуру

Влияние температуры прокаливания на пористую структуру силикагелей различных типов изучалось в работе [58]. Для исследования были взяты три серии силикагелей различной пористой структуры: серия А — тонкопористые, стекловидные; серия Б — однороднокрупнопористые и серия В — меловидные разнороднопористые силикагели. Пористую структуру исследовали методом капиллярной конденсации. Кривые распределения объемов пор по радиусам (рис. 5.15) показывают, что образец А содержал преимущественно поры радиусом около 10 \AA , поры радиусом более 20 \AA отсутствовали; образец Б имел преобладающий радиус пор около 30 \AA , интервал радиусов пор больше, чем в предыдущем случае; образец В не имел выраженного максимума на кривой распределения.

Из рис. 5.16 видно, что при повышении температуры прокаливания до $300\text{--}350^\circ\text{C}$ объем пор образца А немного возрастает, что, вероятно, обусловлено удалением воды из очень тонких пор. При температурах выше 400°C объем пор уменьшается и при 800°C происходит почти полное спекание. Значительно более устойчив к действию

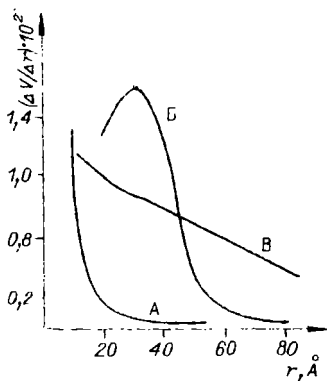


Рис. 5.15. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов для силикагелей (по данным [58]).

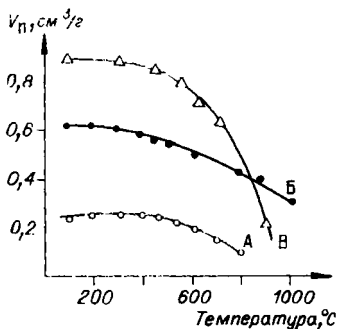


Рис. 5.16. Зависимость объема пор от температуры прокаливания (по данным [58]).

высоких температур образец Б, который после прокаливания при 800°C обладает еще довольно значительным объемом крупных пор. В характере изменения пористой структуры образцов А и Б имеется различие, заключающееся в том, что в первом случае изменение объемов пор, заполняющихся при относительных давлениях 0,2 и 1,0, идет параллельно. В случае образца Б наблюдается перераспределение объемов пор по радиусам: тонкие поры исчезают быстрее, чем крупные. Еще резче выражен этот процесс для разнороднопористого образца В: по мере увеличения температуры прокаливания относительный объем крупных пор возрастает. Следует отметить, что уменьшение объема пор образца В происходит гораздо менее интенсивно, чем стекловидных образцов А и Б. Даже после прокаливания при 1000°C этот силикагель сохраняет сравнительно большой объем пор. Это показывает, что разнороднопористая структура подвергается спеканию значительно труднее, чем однороднотонкопористая. Сходные результаты были получены в работе [59], в которой исследовали влияние температуры прокаливания на пористую структуру однороднопористого силикагеля. Авторы нашли, что при повышении температуры прокаливания силикагель снижает как общий объем пор, так и величину поверхности, так что размер пор практически не изменяется. Полная деструкция пористой

структуры происходит при температуре около 1000°C. В отличие от этого Вольф и Байер [60], исследовавшие влияние температуры прокаливания силикагеля на распределение объема пор по радиусам, нашли, что с увеличением температуры прокаливания силикагеля с диаметром пор около 70 Å максимум распределения пор смещается в сторону меньших значений радиусов. Общий объем пор при прокаливании сильно уменьшается. Прокаливание при 450 и 750°C силикагеля ШСК, предварительно очищенного от полуторных окислов кипячением в соляной кислоте и подвергнутого гидротермальной обработке, не изменяет структуру межглобулярных пор. Небольшое уменьшение объема пор и величины поверхности наблюдается только после прогрева при 900°C. При более высоких температурах происходит сильное срастание глобул, сопровождающееся уменьшением размера пор. В противоположность этому ультрапоры, присутствующие в силикагеле, подвергнутом гидротермальной обработке, спекаются при значительно более низких температурах [61].

Близкие результаты установлены также в работе [62], где исследовалось влияние температуры прокаливания на пористую структуру крупнопористого силикагеля, полученного гидротермальной обработкой. Электронно-микроскопическое исследование, проведенное авторами, показало, что исходный силикагель состоит из сферических частиц размером 350—700 Å, частично сросшихся друг с другом. После прокаливания при 900° образуются участки с более плотной структурой. При повышении температуры прокаливания число таких участков возрастает. Прокаливание при 1000°C в течение 16 ч приводит к образованию крупных конгломератов размером 1250—3300 Å, состоящих из сплавившихся глобул. По адсорбционным данным, прокаливание в течение 6 ч в интервале температур 150—900° не изменяет характера пористой структуры. Прокаливание при 1000° в течение 6 ч обуславливает небольшое уменьшение общего объема пор, преобладающий радиус пор при этом еще практически не изменяется. Только после прокаливания в течение 16 ч происходит существенное уменьшение объема и преобладающего радиуса пор.

Влияние температуры прокаливания на пористую структуру синтетических алюмосиликатов (по данным [64])

| Номер серии | Температура прокаливания, °С | Удельная поверхность, м ² /г | Объем пор (см ³ /г) диаметром, Å | | | Распределение объема пор по диаметрам, % | |
|-------------|------------------------------|---|---|--------|-------|--|----------|
| | | | < 30 | 30—150 | > 150 | < 30 Å | 30—150 Å |
| I | 550 | 430 | 0,265 | 0,140 | 0,405 | 65,5 | 34,5 |
| | 800 | 252 | 0,155 | 0,140 | 0,295 | 52,5 | 47,5 |
| | 900 | 166 | 0,102 | 0,101 | 0,203 | 50,0 | 50,0 |
| II | 500 | 257 | 0,178 | 0,318 | 0,496 | 36,0 | 64,0 |
| | 800 | 248 | 0,144 | 0,273 | 0,417 | 35,0 | 65,0 |
| | 900 | 108 | 0,070 | 0,110 | 0,180 | 38,0 | 62,6 |

Примечание. Образцы I серии — тонкопористые, II — крупнопористые.

Аналогичные результаты получены и при исследовании спекания алюмокремневых катализаторов. Так, например, в работе [63] показано, что поры различных размеров исчезают примерно с одинаковой скоростью, вследствие чего средний размер пор остается практически постоянным. В противоположность этому Добычин [64] нашел, что при прокаливании тонкие поры исчезают раньше крупных (табл. 5.19).

Кроме температуры прокаливания на характер изменения объема и размера пор существенно влияет первоначальная пористая структура образцов. Как можно судить по предыдущему изложению, по работам [58, 64], а также по работе [65], специально посвященной этому вопросу, однороднотонкопористые силикагели и алюмокремнегели спекаются значительно легче, чем более крупнопористые. В случае разнороднопористых образцов при спекании наблюдается более сильное уменьшение величины поверхности по сравнению с объемом пор, что объясняется преимущественным спеканием тонких пор, исчезающих в первую очередь.

Влияние термической обработки на пористую структуру активной окиси алюминия было исследовано Боресковым с сотр. [66]. Образцы 278 и 3531 получали осаждением аммиаком при температуре 20 и 80°C соответст-

Характеристика пористой структуры образцов [66].

| Номер образ-ца | Насыпной вес | Истинный удельный вес | Кажущийся удельный вес | Объем пор (см ³ /г) радиусом, Å | | | Доля макропор от общего объема, % | Преобладающий радиус пор, Å |
|----------------|-------------------|-----------------------|------------------------|---|------|------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | г/см ³ | | | общий | <100 | >100 | | |
| 278 | 0,80 | 3,32 | 1,42 | 0,4 | 0,44 | Нет | 0 | 30 |
| 216 | 0,50 | 3,31 | 0,96 | 0,74 | 0,56 | 0,18 | 25 | 50 |
| 3531 | 0,46 | 3,32 | 0,89 | 0,82 | 0,44 | 0,38 | 46,5 | — |

венно. Образец 216 получен из алюмината натрия осаждением кислотой. Характеристика пористой структуры исследованных образцов приведена в табл. 5.20.

Образцы были прокалены в муфельной печи при температурах 450, 600, 800, 1000 и 1200°C. Рентгенографическое исследование образцов, подвергнутых термической обработке, показало, что образцы, прокаленные при 1200° состоят из α -формы; прокаленные при более низких температурах — из γ - или θ -Al₂O₃. Повышение температуры прокаливания от 450 до 600° в пределах точности измерения не изменяет объема пор образцов; существенное изменение его происходит только после прокаливания при 1000°, при этом степень изменения для различных образцов неодинакова. Наибольшие изменения претерпевает тонкопористый образец 278, а более крупнопористый 216 изменяется незначительно. Уменьшение объема пор идет за счет исчезновения тонких капилляров. Количество крупных пор не уменьшается или даже возрастает.

Как видно из рис. 5.17, с повышением температуры от 450 до 600° преобладающий радиус капилляров у тонкопористого образца 278 возрастает от 30—35 Å при 450° до 45 Å при 600°C. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания до 800° на кривой распределения исчезает максимум, дифференциальный объем тонких пор значительно уменьшается. Кривая распределения объемов пор по радиусам для пробы, прокаленной при 1000°, показывает отсутствие капилляров с радиусом меньше 60 Å.

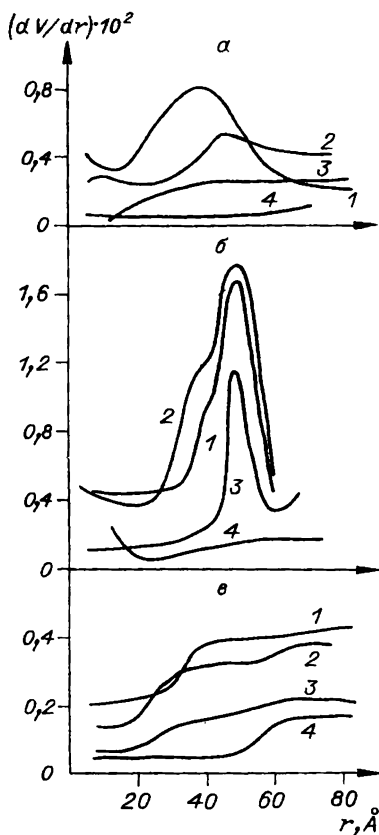


Рис. 5.17. Влияние температуры прокаливания на пористую структуру окиси алюминия (по данным [66]).

α — образец 278; β — 216;
 θ — 3531. Температура, °C:
 1 — 450; 2 — 600; 3 — 800; 4 — 1000.

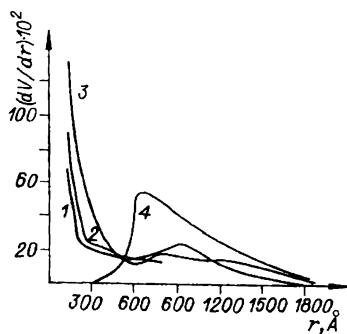


Рис. 5.18. Влияние температуры прокаливания байерита на распределение объема пор по радиусам [66].

Температура, °C: 1 — 600; 2 — 800; 3 — 1000; 4 — 1200.

Структура более крупнопористого образца 216 оказывается более устойчивой к температурным воздействиям: в интервале 450—800° размер преобладающего радиуса капилляров практически не изменяется, хотя доля капилляров с радиусом меньшим, чем преобладающий, с повышением температуры прокаливания уменьшается. Однако даже после прокаливания при 1000° образец обладает еще заметным объемом пор радиусом 40 Å. Разнороднопористый образец 3531 также имеет весьма термостойкую пористую структуру.

После прокаливания при 1200° у всех образцов тонкие поры исчезают, объем крупных пор, напротив, возрастает. Соответственно уменьшение величины поверхности происходит значительно резче, чем объема пор: в то время как при повышении температуры прокаливания до 1200° поверхность уменьшается в 60 раз, объем пор — только в 2 раза. По этой же причине наименее устойчивым является тонкопористый образец 278, у которого при температурах 800 и 1000° поверхность уменьшается в 4 и 7 раз по сравнению с исходной, в то время как у крупнопористого образца 216 изменения структуры гораздо меньше.

Процесс перестройки с исчезновением более тонких и образованием более крупных капилляров наглядно виден на кривых распределения объемов пор по радиусам, охватывающих широкий интервал размера пор. По мере повышения температуры прокаливания кривые распределения смещаются в область более крупных пор (рис. 5.18). Структура образца, прокаленного при 1200°, отличается хорошо выраженным максимумом в области 600—900 Å.

Интересные результаты получены в работе [67], в которой исследовалось влияние температуры прокаливания на пористую структуру SnO_2 . Образцы, подвергнутые термической обработке при 100 и 200°, обладали микропористой структурой. Оказалось, что повышение температуры прокаливания обуславливает постепенное перераспределение объема пор в сторону их увеличения. В интервале 300—400°C наряду с микропорами имеются также переходные поры. После прокаливания при 500° микропоры исчезают, окисел обладает только переходными порами (рис. 5.19). Результатом этого является моно-

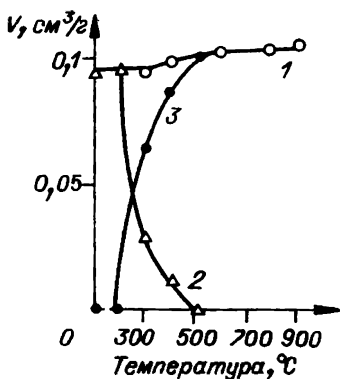


Рис. 5.19. Изменение объема пор двуокиси олова при термообработке.

1 — суммарный объем пор; 2 — микропоры; 3 — переходные поры [67].

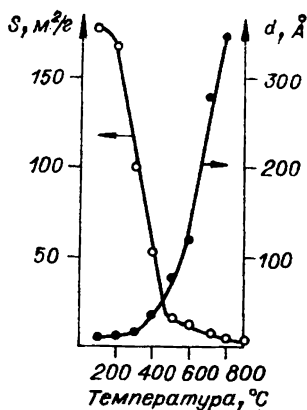


Рис. 5.20. Изменение удельной поверхности и размеров пор двуокиси олова при термообработке [67].

тонное увеличение среднего размера пор и сопутствующее ему уменьшение величины поверхности (рис. 5.20). Общий объем пор при температурах выше 500° не только не уменьшается, но даже немного возрастает, что, по мнению авторов, обусловлено небольшим увеличением истинной плотности вследствие кристаллизации SnO_2 .

Таким образом, при прокаливании окислов однороднопористой структуры в вакууме или токе сухого воздуха при температурах ниже температур фазовых превращений наблюдаются различные изменения пористой структуры: распределение пор по радиусам и средний размер могут оставаться неизменными, уменьшаться либо, напротив, возрастать. Это зависит от химической природы, пористой структуры и температуры прокаливания. В случае образцов разнороднопористой структуры имеет место преобладающее исчезновение тонких и увеличение доли крупных пор. Общий объем пор остается постоянным. Во всех случаях крупнопористые образцы более устойчивы к воздействию температуры, чем тонкопористые.

Фазовые превращения окислов сопровождаются перестройкой пористой структуры, зачастую существенной.

4.2. Зависимость пористой структуры от температуры прокалывания в присутствии паров и жидкой воды

В реальных условиях катализаторы часто эксплуатируют или получают при высоких температурах в присутствии водяных паров или жидкой воды. Поэтому влияние таких условий на пористую структуру уже давно интересует исследователей [63]. Рассмотрим результаты некоторых более новых работ. Работами Киселева с сотр. [68—71] показано, что при гидротермальной обработке силикагелей и алюмосиликагелей в автоклаве происходит значительное увеличение преобладающего размера пор и уменьшение величины поверхности, общий объем пор не изменяется. Для иллюстрации сказанного в табл. 5.21 приведены результаты одной из работ Киселева [68]. Как видно, при повышении температуры гидротермальной обработки объем пор изменяется мало, а средний размер пор и величина глобул увеличиваются более чем на порядок.

Существенное влияние на степень изменения пористой структуры силикагеля в условиях гидротермальной обработки оказывает также степень предварительной подсушки гидрогеля SiO_2 . Как видно из табл. 5.22, при увеличе-

Т а б л и ц а 5.21

Влияние условий гидротермальной обработки на структурные характеристики силикагеля МСК (по данным [68])

| Образец | Условия обработки | | | Пористая структура | | |
|---------|-------------------|----------|-----------------|-------------------------------|-------------------|----------------|
| | давление, атм | время, ч | температура, °С | объем пор, см ³ /г | диаметр глобул, Å | диаметр пор, Å |
| МСК исх | — | — | — | 1,01 | 100 | 140 |
| МСК-34 | 50 | 2 | 280 | 0,90 | 900 | 1200 |
| МСК-38 | 80 | 2 | 300 | 0,87 | 1400 | 1800 |
| МСК-35 | 125 | 2 | 325 | 0,90 | 2000 | 2600 |
| МСК-33 | 155 | 2 | 335 | 0,92 | 2200 | 3000 |
| МСК-24 | 220 | 2 | 345 | 0,92 | 3000 | 4100 |
| МСК-25 | 220 | 4 | 345 | 0,92 | 3200 | 4400 |
| МСК-39 | 285 | 11 | 350 | 0,87 | 5800 | 7400 |

Т а б л и ц а 5.22

Влияние степени подсушки геля при гидротермальной обработке на основные параметры силикагеля (по данным [72])

| Условия гидротермальной обработки | | | Кажущийся вес, г/см ³ | Объем пор, см ³ /г | Преобладающий радиус пор, Å | Диаметр глобул, Å |
|-----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| влажность SiO ₂ , % | температура, °C | продолжительность, ч | | | | |
| — | — | — | 0,69 | 1 | 50 | 100 |
| 10 | 170 | 5 | 0,70 | 0,97 | 115 | 220 |
| 10 | 200 | 5 | 0,71 | 0,95 | 175 | 340 |
| 10 | 250 | 5 | 0,62 | 1,15 | 285 | 450 |
| 57 | 200 | 2 | 0,51 | 1,50 | 250 | 300 |
| 57 | 260 | 5 | 0,42 | 1,90 | 600 | 580 |

нии степени подсушки геля степень изменения его пористой структуры уменьшается [72].

Весьма интересные наблюдения сделаны в работах [69, 70], согласно которым наряду с укрупнением элементов структуры (глобул) и промежутков между ними (пор) образуется некоторое количество весьма тонких пор. Это обуславливает получение существенно более высоких значений величин поверхности по адсорбции маленькой молекулы воды, нежели по адсорбции крупной молекулы криптона. Для иллюстрации в табл. 5.23 приведены результаты измерений величины поверхности по адсорбции криптона и воды. Последующее прокаливание

Т а б л и ц а 5.23

Удельная поверхность силикагелей, обработанных 2 ч в гидротермальных условиях (по данным [70])

| Образец | Условия гидротермальной обработки | | Удельная поверхность (м ² /г) по | |
|---------|-----------------------------------|-----------------|---|------|
| | давление, атм | температура, °C | криптон | воде |
| ШСК-39 | 43 | 250 | 50 | 101 |
| С88-2 | 12 | 176 | 38 | 281 |
| МСК-50 | 90 | 295 | 20 | 42 |
| КСС-235 | 14 | 200 | 65 | 94 |

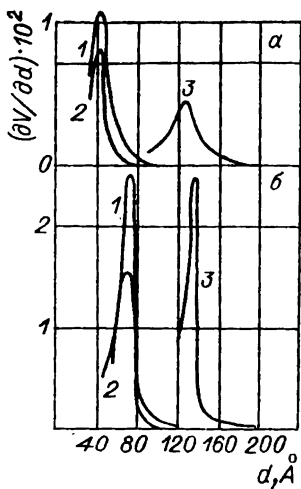


Рис. 5.21. Кривые распределения объема пор по эффективным диаметрам [73].

1 — исходный образец; 2 — прокаленный при 900°; 3 — обработанный 100%-ным паром при 750°. Диаметр пор, Å: а — 50, б — 90.

при высоких температурах вызывает спекание ультрапор, и бидисперсия, появившаяся в результате гидротермальной обработки, исчезает. Скорость спекания ультрапор зависит от условий прокаливания. При прокаливании при 750°C на воздухе или при 800°C в вакууме ультрапоры еще частично сохраняются. Полное исчезновение их происходит при прокаливании силикагеля в токе водяного пара при температурах $\leq 750^\circ\text{C}$.

Аналогичное влияние на пористую структуру оказывает также прокаливание в токе водяного пара. Как видно из табл. 5.24 и рис. 5.21, прокаливание алюмокремневых катализаторов в токе воздуха даже при 900°C обуславливает только уменьшение объема пор, распределение их не изменяется. В противоположность этому термическая обработка паром при 750°C приводит к существенному увеличению преобладающего размера пор [73].

4.3. Влияние солей щелочных металлов на характер изменения пористой структуры

Существенное влияние на степень воздействия термической обработки на пористую структуру силикагелей оказывает также содержание примесей, особенно оксидов щелочных металлов. Как видно из табл. 5.25, неотмытый

Таблица 5.24

Влияние пористой структуры исходного алюмокремнегеля и условий прокаливания на пористую структуру продукта

| Пористая структура исходного образца | Условия прокаливания | | Объем пор, см ³ /г | Поверхность, м ² /г | Средний размер пор, Å | Диаметр глобул, Å | Литературная ссылка |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|
| | среда | температура, °С | | | | | |
| Однороднотонкопористая | Воздух | 750 | 0,58 | 435 | 53 | — | [68] |
| | Пар | 750 | 0,43 | 180 | 95 | — | [68] |
| Разнороднопористая | Воздух | 750 | 0,32 | 270 | 50 | — | [68] |
| | Пар | 750 | 0,22 | 75 | 115 | — | [68] |
| Однороднотонкопористая | Исходный образец | 750 | 0,48 | 370 | 50 | 75 | [73] |
| | Воздух | 900 | 0,27 | 210 | 50 | — | [73] |
| Однороднокрупнопористая | Пар | 750 | 0,29 | 80 | 150 | 350 | [73] |
| | Исходный образец | 750 | 0,60 | 280 | 90 | — | [73] |
| | Воздух | 900 | 0,52 | 220 | 90 | — | [73] |
| | Пар | 750 | 0,52 | 125 | 165 | 230 | [73] |

силикагель, содержащий около 1% сульфата натрия, значительно менее стабилен, чем отмытый от примесей.

Наиболее значительные изменения пористой структуры наблюдаются для образцов, содержащих щелочи. Например, при введении в силикагель 3,6% Na₂O после

Таблица 5.25

Влияние условий обработки отмытых и неотмытых образцов силикагеля ШСК на его пористую структуру (по данным [69])

| Условия обработки | | Объем пор, см ³ /г | | Средний диаметр пор, Å | |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| среда | температура, °С | отмытый | неотмытый | отмытый | неотмытый |
| Воздух | 900 | 0,86 | 0,90 | 125 | 125 |
| Пар | 850 | 0,76 | 0,32 | 190 | 270 |
| Пар | 900 | 0,70 | 0,09 | 200 | 400 |

прокаливания при 850°C объем пор снижается до $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. происходит полное спекание.

Еще более значительные изменения пористой структуры при высоких температурах происходят в присутствии расплава солей. В качестве примера рассмотрим изменение структуры силикагеля — носителя ванадиевого катализатора для окисления сернистого газа. Известно, что при эксплуатации в условиях высоких температур этот катализатор довольно сильно снижает активность. Для выяснения причин было исследовано влияние температуры прокаливания на пористую структуру носителя [72]. Для этого катализаторы, содержащие 6,5% V_2O_5 , 10,1% K_2O , 17,2% SO_3 и 66,2% SiO_2 , прокаливали в муфеле при 500 и 700° , после чего отмывали от солей и сушили. Измерения пористой структуры показали, что прокаливание при 500°C не оказывает существенного влияния, пористые структуры исходного силикагеля и отмывотого носителя близки. Напротив, после прокаливания при 700° происходит кардинальное изменение пористой структуры носителя: величина поверхности снижается от 280 до $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$, а преобладающий радиус пор возрастает от 50 до 1200 \AA , общий объем пор практически не изменяется.

4.4. Регулирование пористой структуры введением добавок, удаляемых при прокаливании

Одним из методов создания крупнопористой структуры является введение выгорающих добавок, например кокса, древесных опилок и др. [75, 76]. В работе [76] исследовано влияние количества и размера частиц кокса на пористую структуру носителя, получаемого формированием пастообразного глинозема с добавкой кокса и прокаливанием при 1400° в течение 4 ч. Из табл. 5.26 видно, что с увеличением количества кокса пористость и водопоглощение образцов носителя возрастают. Это происходит благодаря увеличению объема крупных пор; доля мелких пор уменьшается. Авторы [76] отмечают, что при увеличении содержания кокса степень неоднородности структуры возрастает: в образце, содержащем более 30 вес. % кокса, на дифференциальной порограмме появляется второй максимум в области пор размером около

Влияние количества кокса на свойства носителя (по данным [76])

| Количество кокса, вес. % | Пористость, об. % | Водопоглощение, вес. % | Количество кокса, вес. % | Пористость, об. % | Водопоглощение, вес. % |
|--------------------------|-------------------|------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 | 46,9 | 19,3 | 20 | 56,3 | 26,1 |
| 5 | 51,5 | 20,1 | 30 | 60,7 | 28,7 |
| 10 | 55,1 | 22,3 | 40 | 59,5 | 31,4 |

П р и

Размер частиц кокса меньше 1 мм.

10^4 \AA . Между объемом выгорающей добавки, добавленной в формуемую массу, и объемом пор (показатель эффективности) существует зависимость $A = \phi C / \rho$, где A — фактическое водопоглощение; C — количество выгорающей добавки, г/100 г исходного глинозема; ρ — удельный вес выгорающей добавки, г/см³; ϕ — показатель эффективности. Коэффициент ϕ зависит от размера частиц кокса: увеличивается при их уменьшении и для частиц диаметром менее 0,2 мм становится больше единицы. Авторы предполагают, что это связано со «вспучиванием» носителя в процессе прокаливании и выжигания кокса.

Размер пор, образующихся при выгорании добавок, зависит от размера частиц добавки, а именно: средний диаметр пор (d) пропорционален среднему диаметру частиц выгорающих добавок (d_c) и связан зависимостью $d = 0,47d_c$. Этот метод представляется перспективным для регулирования структуры крупных пор, однако в настоящее время он еще недостаточно разработан.

Кроме этого, был предложен метод регулирования пористой структуры введением в исходный материал добавок, разлагающихся при последующем прокаливании. В работе [77] в качестве такой добавки использовали углекислый аммоний, который вводили перед таблетированием в прокаленный, но не восстановленный никель-хромовый катализатор в количестве до 20%. Исследование показало, что тонкопористая структура катализаторов при этом не изменялась; с увеличением содержания добавки объем пор с радиусом больше 100 \AA возрастал;

механическая прочность таблеток сильно снижалась. Метод, по-видимому, не получил широкого распространения. Возможно, это обусловлено низкой прочностью получаемых таблеток.

4.5. Механизм формирования пористой структуры при прокаливании

Рассмотренные в настоящем разделе работы свидетельствуют, что в зависимости от условий термической обработки пористая структура аморфных тел может изменяться различным образом; размер пор может оставаться неизменным вплоть до высоких температур; возможно равномерное уменьшение диаметра пор, и, наконец, максимум распределения пор по радиусам и средний размер пор может смещаться в сторону больших значений. Неизменность или небольшое спекание пористой структуры при не слишком высоких температурах (например, до 900° для чистого силикагеля), когда происходит лишь поверхностная диффузия, имеет место при прокаливании в условиях низкого парциального давления водяного пара, т. е. в вакууме или при интенсивном отводе водяного пара. Увеличение размера пор наблюдается при прокаливании в атмосфере водяного пара или в присутствии жидкой фазы, например при гидротермальной обработке.

Введение выгорающих добавок позволяет увеличить общий объем пор, особенно крупных.

На основании анализа опубликованных работ различных авторов Карнаухов предложил механизм изменения пористой структуры в вакууме или токе воздуха при высоких температурах [78]. Согласно этому механизму в процессе термического спекания в отсутствие паров воды можно различать следующие стадии.

1. Низкотемпературная стадия, наблюдавшаяся в зависимости от пористой структуры и наличия примесей при температурах ниже $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$. На этой стадии уменьшается лишь удельная поверхность, объем и размер пор практически не изменяются. Такое изменение параметров обусловлено перераспределением вещества, диффузионным переносом (вероятно, по механизму поверхностной диффузии) с поверхности глобул к местам их контакта (рис. 5.22). Результатом этого процесса явля-

ется выключение части поверхности, примыкающей к местам контактов между частицами, вследствие их зарастания. В целом система при этих температурах остается жесткой, то есть взаимное расположение частиц не изменяется.

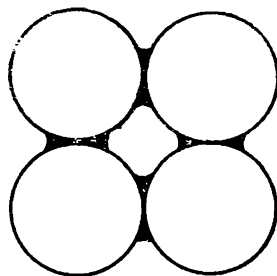


Рис. 5.22. Схематическое изображение процесса зарастания микропор.

2. На второй стадии спекания наблюдается пропорциональное уменьшение поверхности и объема пор при приблизительно неизменном их размере. Наиболее вероятным представляется механизм, согласно которому вторая стадия обусловлена наличием в ксерогеле микронеоднородностей — локальных уплотнений структуры или загрязнений. Вследствие этого при достижении температур, достаточных для протекания объемной диффузии, в областях с наиболее уплотненной структурой или содержащих наибольшее количество примесей происходит полное спекание наиболее тонких пор. Более крупные поры при этой температуре не изменяются. При дальнейшем повышении температуры прокаливания происходит спекание участков со все более крупными порами и, в конце концов, постепенно спекаются участки с преобладающим радиусом пор. До тех пор, пока превращение пор преобладающего радиуса в более мелкие не затронет основной массы этих пор, максимум на кривой распределения остается примерно постоянным. Когда объем мелких пор, образовавшихся при спекании, станет достаточно большим, максимум кривой распределения смещается в сторону меньших значений.

Таким образом, на второй стадии процесс спекания протекает так, что убыль мелких пор пропорционально восполняется за счет спекания более крупных. Смещение максимума на кривой распределения пор по радиусам влево означает конец второй и начало третьей стадии.

3. Характерной чертой третьей стадии спекания является уменьшение всех трех основных параметров пористой структуры — удельной поверхности, объема и размера пор, происходящее в результате пластической деформации глобул скелета и сопровождающееся иногда образо-

ванием очень крупных пор. Вследствие пластичности материала нарушается жесткость структуры скелета, постепенно изменяется форма частиц, поры зарастают. В результате этих процессов может происходить полная реконструкция скелета: крупно- или среднепористая структура может превратиться в мелкопористую. Возможно даже образование ультрапор, которые при дальнейшем повышении температуры исчезают. Наблюдаемое иногда образование очень крупных пор (порядка нескольких тысяч ангстрем), по-видимому, обусловлено неравномерной усадкой различных участков образца.

Особенность изменения пористой структуры в гидротермальных условиях состоит в непропорциональном изменении величины поверхности и объема пор: удельная поверхность резко уменьшается, в то время как объем пор остается постоянным. Ранее предполагалось, что изменение пористой структуры в гидротермальных условиях происходит в основном по механизму переконденсации, т. е. растворения мелких частиц с последующим осаждением вещества на более крупных. Однако в настоящее время более обоснованными являются представления, согласно которым изменение пористой структуры при гидротермальной обработке обусловлено «зарастанием» мест контакта между глобулами, в результате которого объем пор практически не изменяется, а средний радиус пор растет, так как закрываются тонкие поры в местах контакта. Это обусловлено тем, что температуры, применяемые при автоклавной обработке, еще недостаточны для размягчения скелета SiO_2 или алюмосиликата. Это исключает возможность деформации частиц скелета за счет объемной диффузии и вязкого течения. Благодаря процессам растворения — осаждения (переконденсации) в гидротермальных условиях вещество в зерне окисла перераспределяется таким образом, что участки с более рыхлоупакованными частицами растворяются, а участки с плотноупакованными частицами зарастают, образуя агрегаты из сросшихся первичных частиц. Это приводит к возникновению вторичных частиц. Промежутки между вторичными частицами образуют вторичные поры, размер которых значительно больше, чем размер пор исходного образца. Наблюдаемое на определенной стадии гидротермальной обработки возникновение бидисперсной пористой структуры обусловлено

тем, что на данной стадии процесса уже образовались крупные поры между вторичными частицами, а тонкие поры между первичными частицами полностью зарости еще не успели. Образование ультрапор обусловлено прогрессивным зарастанием «первичной» пористой структуры. Переход бидисперсной структуры в монодисперсную с большим преобладающим размером пор обусловлен исчезновением первичных пор вследствие полного их зарастания. Аналогичным образом протекает процесс образования новой бидисперсной структуры при дальнейшем повышении температуры и давления гидротермальной обработки.

Существенное влияние водяного пара на пористую структуру, заключающееся в уменьшении количества тонких пор при неизменном объеме средних и крупных, по-видимому, также обусловлено зарастанием мест контакта между элементами структуры. Ввиду того, что влияние водяного пара в окружающей среде сказывается уже при сравнительно низких температурах, когда скорость массопереноса в твердом теле еще низка, а механизм растворения — осаждения невозможен вследствие отсутствия жидкой фазы, можно думать, что в этом случае исчезновение тонких пор также обусловлено их «зарастанием» из-за увеличения скорости поверхностной диффузии вещества в присутствии водяного пара.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно современным представлениям, пористое тело корпускулярной структуры представляет собой конгломерат частиц, случайно расположенных в пространстве. Пористая структура тела образована промежутками между этими частицами (элементами структуры). Связь между элементами структуры (первичными частицами или их агрегатами) обусловлена образованием химических связей между молекулами, находящимися на поверхности различных частиц (например, кислородными мостиками).

Рассмотрение экспериментальных работ по исследованию формирования пористой структуры окисных катализаторов и носителей показало, что в зависимости от способа получения пористая структура окислов формируется под влиянием различных процессов, зачастую рез-

ко отличающихся по своей физической и химической природе. Соответственно этому общность закономерностей наблюдается лишь в очень крупном плане, сохраняя существенные различия.

Учитывая различия процессов, приводящих к изменению пористой структуры, и для удобства изложения представлялось целесообразным разделить рассматриваемый материал на два больших класса, выделив: 1) системы, характер пористой структуры которых определяется процессами, происходящими в золе, геле или смеси их с твердым окислом в процессе приготовления, и 2) системы, формирование пористой структуры которых происходит при прокаливании.

К первой группе отнесем наиболее распространенные и изученные методы синтеза по схеме: раствор \rightarrow золя \rightarrow гель \rightarrow ксерогель.

Механизм формирования пористой структуры этим методом довольно ясен. В этом случае пористая структура определяется соотношением сил, действующих в противоположных направлениях: интенсивностью сжатия капиллярными силами при сушке и интенсивностью сопротивления этому сжатию, зависящему от размера и формы частиц и эластичности геля. Поэтому для таких систем пористая структура определяется размером элементов структуры и плотностью их упаковки. Это общее заключение подтверждено многочисленными работами различных авторов: все факторы, благоприятствующие увеличению размера частиц (увеличение рН, температуры, продолжительности старения и т. п.), приводят к увеличению объема и размера пор. В том же направлении действует и уменьшение сил сжатия вследствие взаимодействия интермицеллярной жидкости со скелетом.

Сходные зависимости наблюдаются и для систем, получаемых «склеиванием». Механизм образования структур такого типа можно представить следующим образом: при механической обработке смеси связующего с сухим (или прокаленным) «скелетом» (ксерогель или окисел) гелеобразное связующее пептизируется и равномерно распределяется между твердыми частицами скелета, покрытыми гидроксильными группами. В процессе сушки гидроксильные группы геля и твердых частиц конденсируются с образованием кислородных мостиков, которые обуславливают образование прочных связей.

Пористая структура образцов, получаемых смешением измельченного материала со связующим, может включать поры трех видов: поры исходного материала, поры между частицами «скелета» и поры, образуемые связующим. В тех случаях, когда количество связующего невелико, оно не вносит заметного вклада в пористую структуру систем. В идеальном случае образующуюся структуру можно рассматривать как биглобулярную, т. е. состоящую из частиц двух размеров: исходных микрочастиц и макрочастиц, являющихся агрегатами первых. Объем и размер тонких пор определяется структурой исходных частиц, объем крупных пор — плотностью упаковки частиц скелета, а размер крупных пор — размером частиц скелета и плотностью их упаковки.

В реальных случаях на образовании бидисперсной пористой структуры налагаются побочные процессы. Например, при склеивании силикагеля силикатом щелочного металла происходит изменение пористой структуры скелета: часть тонких пор исчезает вследствие взаимодействия скелета с силикатом. Аналогичное явление наблюдается при формировании цеолитов с помощью основного нитрата алюминия с высоким отношением $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Объем крупных пор в пределе может не зависеть от размера частиц скелета из-за полного или частичного разрушения их в смесительном устройстве. Кроме того, образовавшиеся в результате разрушения исходных более мелкие частицы скелета, внедряющиеся в промежутки между крупными, образуют новую систему пор, являющуюся причиной возникновения полидисперсной пористой структуры.

Плотность упаковки частиц определяется влажностью формируемой пасты и интенсивностью механической обработки. Последняя зависит от типа смесителя и интенсивности обработки. При одних и тех же условиях механической обработки массы основным способом регулирования структуры макропор является изменение влажности.

Изложенный в этом разделе материал позволяет сделать общий вывод: структура пористых тел, получаемых методами первого класса, определяется двумя факторами — размером элементов структуры и плотностью их упаковки. Чем больше размер элементов структуры и чем меньше плотность их упаковки, тем более крупнопористой структурой будет обладать пористое тело; и наобо-

рот, чем мельче частицы, составляющие тело, и чем более плотно они упакованы, тем более тонкопористой структурой будет обладать пористое тело. Если тело состоит из неравномерно упакованных частиц различной величины, то возможно образование полидисперсной структуры.

Задачу создания пористой структуры можно свести к конструированию ее из элементов (глобул, кристаллитов или их конгломератов) заданного размера путем упаковки их с заданной плотностью. Метод создания пористой структуры должен решать две задачи: а) создание элементов структуры заданного размера и б) упаковку этих элементов с заданной плотностью.

В системах, испытывающих фазовые превращения, влияние термической обработки на пористую структуру неоднозначно. В одних случаях, например, для бемита, гематита и др., фазовые переходы влияют на пористую структуру незначительно; в других — пористая структура продукта сильно отличается от структуры исходной гидроокиси, как это наблюдается при превращении тригидроксидов алюминия, гидроокиси магния и ряда других. Характерной чертой последних является то, что исходные вещества состоят из сравнительно крупных кристалликов, распадающихся в процессе фазового превращения на множество мелких кристалликов окиси, образующих псевдоморфозу по исходному веществу. Вследствие того, что плотность окиси выше плотности исходного вещества, величина образующейся частицы меньше исходной. А так как при обычных температурах термического разложения скорость диффузии молекул в твердом теле невелика, то между частицами окисла возникают промежутки, образующие систему пор. В идеальном случае, когда отсутствуют побочные процессы, например спекание, объем пор, образовавшихся при прокаливании, может быть равен изменению удельного объема при превращении исходного вещества в окисел. Это дает возможность сознательного подбора исходных веществ для синтеза окисных катализаторов и сорбентов с развитой пористой структурой.

Характер изменения пористой структуры тел при высоких температурах зависит от химической природы и условий прокаливании. Для веществ одной и той же природы на характер изменения пористой структуры

оказывает влияние структура ксерогеля и наличие примесей.

При спекании в первую очередь исчезают тонкие поры, затем по мере увеличения степени спекания — все более крупные; поэтому тонкопористые тела менее термостойки, чем более крупнопористые.

Введение в состав окислов примесей, особенно ионов щелочных металлов, снижает их термостойкость.

Процесс изменения пористой структуры при спекании протекает в три стадии. На первой, низкотемпературной, уменьшается удельная поверхность, а объем и преобладающий размер пор практически не изменяются. Такой характер обусловлен выключением части поверхности, примыкающей к местам контакта между частицами, вследствие их зарастания.

На второй стадии спекания наблюдается пропорциональное уменьшение поверхности и объема пор при приблизительно неизменном их размере. Эта стадия обусловлена наличием в ксерогеле микронеоднородностей — локальных уплотнений или загрязнений.

На третьей, высокотемпературной, стадии наступает пластическая деформация глобул скелета, вследствие чего происходит одновременное уменьшение всех трех параметров пористой структуры. На этой стадии возможна полная реконструкция скелета.

При прокаливании в присутствии водяного пара или жидкой воды уже при сравнительно низких температурах наблюдается резкое снижение удельной поверхности при неизменном объеме средних и крупных пор. Это обусловлено зарастанием мест контакта между элементами структуры из-за увеличения скорости поверхностной диффузии вещества в присутствии воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1953, с. 5—28.
2. Дзисько В. А. Удельная активность окисных катализаторов.— В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск, 1964, с. 75—84.
3. Дзисько В. А. Удельная активность металлических катализаторов.— «Успехи химии», 1974, т. 43, № 6, с. 977—1005.
4. Боресков Г. К. Влияние процессов переноса тепла и вещества

- на скорость контактных реакций.— «Хим. пром.», 1947, № 8, с. 221—226.
5. Боресков Г. К. «Хим. пром.», 1947, № 9, с. 257—263.
 6. Слинью М. Г., Малиновская О. А., Бесков В. С. Оптимальная пористая структура.— «Хим. пром.», 1967, № 9, с. 641—646.
 7. Боресков Г. К., Дзиско В. А., Борисова М. С. Влияние пористой структуры катализаторов на избирательность их действия.— ЖФХ, 1954, т. 28, № 6, с. 1055—1066.
 8. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск, «Наука и техника», 1971.
 9. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 200.
 10. Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е. Пути получения силикагеля с заданной пористой структурой.— «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 2, с. 433—440.
 11. Неймарк И. Е. Силикагель, свойства, применение и методы получения.— «Успехи химии», 1956, т. 25, № 6, с. 748—769.
 12. Неймарк И. Е. О формировании пористой структуры гелей.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. М., Госхимиздат, 1959, с. 112—123.
 13. Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. М., Дзиско В. А., Древинг В. П., Киселев А. В., Лихачева О. А. Влияние условий приготовления на структуру силикагеля.— ЖФХ, 1948, № 5, с. 603—616.
 14. Неймарк И. Е., Слиякова И. Б. Влияние катионов и pH гидрогеля кремневой кислоты на структуру сухого силикагеля.— «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, № 2, с. 219—226.
 15. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Чэнь Вэнь-хан. Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследование силикагелей и силиказолей.— «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 52—58.
 16. Слиякова И. Б., Неймарк И. Е. Структура и адсорбционные свойства силикагелей, полученных из щелочных сред.— «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 84—91.
 17. Оккерсе К. Пористый кремнезем.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 233—284.
 18. Шейнфайн Р. Ю. Влияние геометрического и химического модифицирования силикагеля на его адсорбционные свойства. Автореф. канд. дис. Киев — Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1961.
 19. Высоцкий З. З., Шалы В. В. Теплоты гидратации некоторых ионов и влияние адсорбции их на структуру силикагеля.— «Коллоидный журнал», 1958, т. 20, № 1, с. 29—33.
 20. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю., Кругликова Н. С., Стась О. П. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 2. Роль старения гидрогеля кремневой кислоты в формировании пористой структуры силикагеля.— «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 5, с. 595—599.
 21. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 3. Роль процесса созревания нейтрального и щелочного гидрогелей в формировании пористой структуры ксерогелей.— «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 6, с. 734—737.
 22. Каганова Э. М., Шахова Т. Е., Паниткова А. Е. Формирование

- пористой структуры алюмосиликатов. 1. Роль синерезиса в формировании пористой структуры алюмосиликатов.— «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, № 5, с. 563—568.
23. Дзисько В. А. Влияние способа приготовления на пористую структуру активной окиси алюминия.— В кн.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л., Госхимиздат, 1959, с. 311—317.
 24. Веселовский В. С., Селяев И. А. Влияние поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости на формирование структуры силикагеля.— ЖФХ, 1935, т. 6, № 9, с. 1171—1179.
 25. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. О роли капиллярных сил в процессе формирования структуры силикагеля.— «Коллоидный журнал», 1953, т. 15, № 2, с. 145—151.
 26. Неймарк И. Е., Пионтовская М. А. Получение гидроокисей металлов и кремневой кислоты различной пористой структуры.— «Укр. хим. журн.», 1959, т. 25, № 3, с. 322—325.
 27. Шейнфайн Р. Ю., Маковская Т. Ф., Стась О. П., Неймарк И. Е. Влияние природы интермицеллярной жидкости на пористую структуру гидроокиси циркония.— «Коллоидный журнал», 1974, т. 36, № 1, с. 188—190.
 28. Топчиева К. В., Антипина Т. В., Ли Хе-Суянь. О формировании пористой структуры алюмосиликатных катализаторов при действии поверхностно-активных веществ.— «Кинетика и катализ», 1961, т. 2, № 6, с. 887—893.
 29. Высоцкий З. З., Поляков М. В. Изменение пористой структуры силикагелей под влиянием парообразных формователей.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 4, с. 831—834.
 30. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З., Поляков М. В. Роль полярности интермицеллярной жидкости и интенсивности ее взаимодействия с поверхностью частиц гидрогеля кремневой кислоты в формировании частиц гидрогеля.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 6, с. 1404—1406.
 31. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Самодумова И. М., Неймарк И. Е. О роли природы интермицеллярной жидкости в формировании пористой структуры.— «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 1, с. 142—145.
 32. Шейнфайн Р. Ю., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля. 4. Регулирование структуры силикагеля сочетанием методов изменения длительности старения тела и природы интермицеллярной жидкости.— «Коллоидный журнал», 1965, т. 27, № 6, с. 916—919.
 33. Репина И. С., Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры шариковой окиси алюминия.— «Весті академії наук БССР. Сер. хім. наук», 1969, № 6, с. 113—115.
 34. Ермоленко Н. Ф., Репина И. С., Эфрос М. Д., Левицкий Э. А., Шморгуненко Н. С. Регулирование пористой структуры шариковой окиси алюминия. Влияние добавки желатины на текстуру активной окиси алюминия.— «Докл. АН БССР», 1968, т. 12, № 6, с. 527—529.
 35. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Тихова А. С., Назарова Р. И., Вишнякова Г. П., Гусева М. А. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов. II. Бидисперсные силикагели.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 3, с. 668—675.

36. Фурен Э. Л., Гернет Д. В., Горошко О. Н., Гернет О. Д. Влияние условий приготовления железохромового катализатора конверсии окиси углерода на его активность, прочность и пористую структуру. I. Генезис пористой структуры.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 2, с. 452—456.
37. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Вышнякова Г. П. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов и носителей. I. Однопористые силикагели.— «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 1, с. 193—197.
38. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю. Формирование структуры силикагеля при сушке.— «Кинетика и катализ», 1977, т. 18, № 2, с. 480—487.
39. Дзисько В. А., Борисова М. С., Красиленко Н. П., Тарасова Д. В. Способ получения силикагеля. Авт. свид. СССР № 175925, 1965.— «Изобрет. пром. образцы, тов. знаки», 1965, № 21.
40. Ионе К. Г. Получение с помощью основных солей алюминия гранулированных цеолитов, изучение их структуры и адсорбционных свойств. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1964. 16 с.
41. Белоцерковский Г. М., Новгородов В. Н., Добрускин В. Х., Плаченев Т. Г. Получение водоустойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств.— ФПХ, 1969, т. 42, № 12, с. 2749.
42. Белоцерковский Г. М., Сасин Э. М., Плаченев Т. Г. Получение водоустойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств.— ЖПХ, 1969, т. 42, № 6, с. 1325—1332.
43. Борисова М. С., Дзисько В. А., Носкова С. П. Влияние способа приготовления на пористую структуру катализаторов и носителей. III. Разнороднопористый силикат магния.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1342—1346.
44. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия.— «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 5, с. 859—864.
45. Боресков Г. К. Роль процессов внутреннего переноса в гетерогенном катализе.— В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск, «Наука», 1950, с. 5—15.
46. Липпенс Б. К., Стеггерда Й. Й. Активная окись алюминия.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 190—232.
47. Де Влеессхоуэр В. Ф. Н. М. Активная окись магния.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 285—331.
48. Горошко О. Н., Гернет Д. В., Русов М. Т., Фурен Э. Л., Гернет О. Д. Генезис пористой структуры цинкхромового катализатора.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 5, Киев, «Наукова думка», 1969, с. 108—118.
49. Горошко О. Н., Гернет Д. В., Русов М. Т. Влияние топочнического процесса образования тонких пор в цинкхромовом катализаторе синтеза метанола.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 6. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 125—132.
50. Горошко О. Н., Рыжак И. А., Гернет Д. В., Русов М. Т., Лаврова В. В. Электронно-микроскопические исследования пористой структуры цинкхромового катализатора синтеза метанола.— «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 3, с. 727—731.

51. Кефели Л. М., Дзисько В. А., Плясова Л. М., Рыжак И. А., Винникова Т. С. Псевдоморфизм при дегидратации гидроокиси алюминия.— ЖНХ, 1966, т. 11, № 5, с. 1222—1224.
52. Воронцов Е. С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз.— «Успехи химии», 1965, т. 34, № 11, с. 2020—2038.
53. Дзисько В. А., Самахов А. А., Фенелонов В. Б. Современное состояние научных основ производства катализаторов.— «ЖВХО им. Менделеева», в печати.
54. Дадаия К. А., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. Комплексное исследование пористой структуры катализаторов. 5. Гидроокись и окись железа.— «Кинетика и катализ», в печати.
55. Шарыгин Л. М., Гончар В. Ф. Исследование пористой структуры двуокиси олова сорбционным методом.— «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 1, с. 145—149.
56. Шарыгин Л. М., Гончар В. Ф., Галкин В. М. Изменение пористой структуры двуокиси олова при термообработке.— «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 5, с. 1269—1274.
57. Справочник химика. Т. II. М., Госхимиздат, 1951.
58. Борсков Г. К., Борисова М. С., Дзисько В. А., Киселев А. В., Лихачева О. А., Мороховец Т. Н. Влияние температуры прокаливания на структуру силикагелей различных типов.— «Докл. АН СССР», 1948, т. 62, № 5, с. 649—652.
59. Malanchuk, E. B. Stuart. Effect of Heat Treatment on Silica Gel.— «Ind. Eng. Chem.», 1958, v. 50, N 1, p. 33—40.
60. Wolf F., Beyer H. Über Änderungen der Oberflächenstrukturen von Kieselgelen durch Tempern bei höheren Temperaturen.— «Z. anorg. allgem. Chem.», 1959, Bd 300, N 1, S. 33—40.
61. Акшинская Н. В., Байгубекова Т. А., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Влияние температуры прокаливания на структуру пор и адсорбционные свойства геометрически модифицированных силикагелей.— «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 2, с. 164—170.
62. Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б. Исследование спекания макропористого силикагеля электронно-микроскопическим и ртутно-порометрическим методами.— «Коллоидный журнал», 1967, т. 29, № 1, с. 95—99.
63. Рис. Г. Структура и спекание крекинг-катализаторов и подобных им материалов.— В кн.: Катализ. Катализаторы органических реакций. М., ИЛ, 1955, с. 37—107.
64. Добычин Д. П., Целинская Т. Ф. Влияние термического старения на пористую структуру и каталитическую активность синтетических алюмосиликатов.— ЖПХ, 1959, т. 32, № 3, с. 486—494.
65. Киселев А. В., Никитин Ю. С. Влияние начальной пористости на характер изменения структуры пор алюмосиликагелей и силикагелей при их спекании.— «Кинетика и катализ», 1963, т. 4, № 4, с. 648—651.
66. Борсков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С., Краснополянская В. Н. Влияние термической обработки на структуру и каталитическую активность окиси алюминия.— ЖФХ, 1952, т. 26, № 4, с. 492—499.
67. Шарыгин Л. М., Гончар В. Ф., Штин А. П. Фазовые превращения и пористая структура двуокиси олова.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 1, с. 217—220.

68. Акшинская Н. В., Безногова В. Е., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей. I. Получение крупнопористых силикагелей с малой поверхностью для газовой хроматографии.— ЖФХ, 1962, т. 36, № 10, с. 2277—2280.
69. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Геометрическое модифицирование скелета ксерогелей. II. Получение силикагелей с малой поверхностью обработкой паром при 1 атм и высоких температурах.— ЖФХ, 1963, т. 37, № 4, с. 927—928.
70. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Джеффри Кертоиз, Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Рыбина В. В. Влияние гидротермальной обработки в автоклаве на структуру и адсорбционные свойства силикагелей.— «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 5, с. 529—537.
71. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Адсорбционное и спектроскопическое исследование геометрически модифицированных широкопористых силикагелей, содержащих ультрапоры.— «Коллоидный журнал», 1966, т. 28, № 1, с. 3—10.
72. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Вишнякова Г. П. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов и носителей. I. Однороднопористые силикагели.— «Кинетика и катализ», 1967, т. 8, № 1, с. 193—197.
73. Киселев А. В., Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Никитин Ю. С. Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменений структуры алюмосиликатных катализаторов.— ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2149—2159.
74. Тарасова Д. В., Боресков Г. К., Дзисько В. А. Формирование пористой структуры ванадиевых катализаторов окисления сернистого газа.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 6, с. 1347—1352.
75. Галенко Н. П., Леванюк Т. А., Веселов В. В., Лаврентович Р. Ф., Пилипенко П. С. Способы регулирования пористой структуры термостойкого носителя катализатора на основе глинозема.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 9. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 92—99.
76. Веселов В. В., Леванюк Т. А., Савиных В. В., Кушнарченко Т. Е., Моргунов Е. Т. Выгорающая добавка (нефтяной кокс) как фактор регулирования пористой структуры носителя катализатора.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 4, с. 1002—1008.
77. Власенко В. М. Формирование внутренней поверхности и пористой структуры никель-хромового катализатора.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 2. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 154—166.
78. Карнаухов А. П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел. Докт. дис. Т. 1. Новосибирск, 1972. 444 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА

Известно, что активность катализаторов определяется произведением активности единицы поверхности (удельной активностью) на величину поверхности, доступной для молекул реагирующих веществ [1]. Согласно этому, основными требованиями, предъявляемыми к катализатору, являются: а) некоторый оптимальный химический состав, определяющий достаточную удельную активность и селективность его действия, и б) развитая внутренняя поверхность, доступная для реагирующих молекул. К катализатору, который может получить практическое применение, кроме высокой активности и селективности, позволяющей достигать большой производительности единичных аппаратов и проводить процесс с достаточной эффективностью, предъявляются дополнительные требования. Он должен обладать достаточной «длительностью жизни», обуславливающей как производительность аппаратуры, так и рентабельность использования самого катализатора. Выполнение этих требований в значительной мере зависит от способа приготовления.

Метод приготовления должен обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданным химическим составом, заданной величиной поверхности и оптимальной пористой структурой. Он должен быть возможно более простым, экономичным и давать хорошо воспроизводимые результаты [2]. Кроме того, в соответствии с решениями XXV съезда КПСС к этим требованиям добавляется еще одно, заключающееся в том, что процесс приготовления не должен

вносить своей доли в загрязнение окружающей среды иначе не исключено, что, несмотря на высокое качество катализатора, технологию его приготовления придется кардинально изменять для того, чтобы предотвратить попадание вредных стоков и газовых выбросов в окружающую среду.

Требование охраны окружающей среды можно осуществлять различными способами: 1) разработкой бессточных (безотходных) методов; 2) полной утилизацией стоков, превращением их в продукты, используемые в народном хозяйстве; 3) обезвреживанием вредных стоков и выбросов в атмосферу. Идеальными с рассматриваемой точки зрения являются «безотходные» методы, при которых во внешнюю среду вообще ничего не сбрасывается или образующиеся стоки полностью используются в каких-либо целях. К сожалению, в настоящее время число таких методов невелико.

Используемые промышленностью катализаторы весьма разнообразны как по составу, условиям применения, так и по механизму действия. Для многих процессов активность катализаторов обусловлена образованием химического соединения или твердого раствора между компонентами и поэтому определяется глубиной их взаимодействия. Иногда полное взаимодействие обязательно или даже нежелательно. Разработано много различных способов. Наиболее употребительные из них можно разделить на три основных класса. В первый класс внесем методы, включающие стадию осаждения: 1а) совместное осаждение из растворов и 1б) осаждение гидроокиси или другого соединения на заранее сформированный носитель. Ко второму классу отнесем методы, базирующиеся на термическом разложении солей летучих кислот: 2а) термическое разложение чистых солей, летучих кислот или гидроокисей; число катализаторов, получаемых этим методом сравнительно невелико. Шире используются другие представители этого класса — катализаторы, полученные нанесением из растворов солей на твердые носители. В этой группе можно выделить случаи: 2б) когда между компонентом, находящимся в растворе, и поверхностью твердого носителя взаимодействие отсутствует и растворенный компонент адсорбиру-

ется поверхностью «носителя»¹ из водных (2в) или неводных (2г) растворов. Во многих случаях часть активного компонента находится в адсорбированном состоянии, а часть — в растворе, находящемся внутри пор «носителя». К третьему классу отнесем методы: 3а) смешение сухих и гелеобразных компонентов; 3б) смешение в присутствии воды или жидкости, способствующей более полному взаимодействию между компонентами, так называемое «мокрое» смешение.

Ниже мы рассмотрим возможности использования различных методов с точки зрения выполнения указанных выше требований, предъявляемых к катализаторам и методам их приготовления. Так как систематических исследований влияния способа приготовления на свойства окисных катализаторов недостаточно, а в работе [3] была показана симбатность между величиной поверхности окисла и металла на носителе, мы по мере необходимости используем также некоторые результаты, полученные при изучении металлоокисных катализаторов.

1. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ

1.1. Однокомпонентные системы

Известно, что удельная активность однокомпонентных катализаторов, находящихся в стационарном состоянии с реакционной средой и измеряемая в кинетической области, приблизительно постоянна [4]; включение примесей может сильно изменять их активность. В качестве примера на рис. 6.1 приведена зависимость относительной активности окиси алюминия в реакции дегидратации *n*-бутилового спирта от концентрации Na^+ на поверхности [5]. Как видно, введение в окись алюминия даже очень малых количеств

¹ Слово «носитель» здесь поставлено в кавычки, так как оно обозначает лишь то, что другой компонент вначале адсорбируется на его поверхности. В процессе приготовления зачастую между компонентами происходит взаимодействие с образованием новых соединений, например шпинелей и т. п.

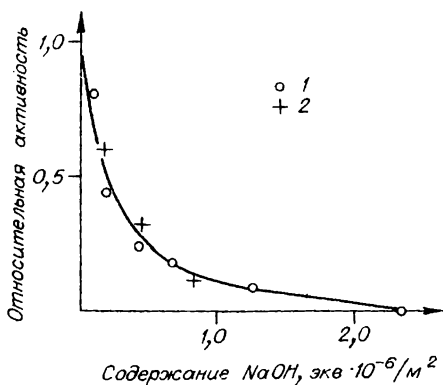


Рис. 6.1. Влияние NaOH на активность γ -Al₂O₃ (1) и θ -Al₂O₃ (2) [5].

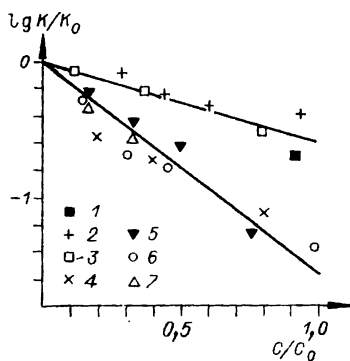


Рис. 6.2. Влияние степени отравления (C/C_0) на логарифм относительной скорости реакции [5]:

1—3 — алюмокремневые катализаторы; 4—6 — кремнецефронные; 7 — кремнемагнезиальный.

NaOH резко снижает активность в реакции разложения *n*-бутанола. Аналогичная зависимость наблюдалась и для дегидратации этилового спирта [6], а также для бинарных катализаторов кислотной природы (рис. 6.2) [7].

Как показано в гл. 1, основным условием достижения высокой чистоты гидроокиси и окиси является достаточная глубина гидролиза исходных веществ, обеспечивающая минимальное содержание продуктов неполного гидролиза в гидроокиси или других соединениях. Кстати, эти же условия благоприятствуют образованию высокоразвитой поверхности.

1.2. Бинарные системы

Более сложная картина наблюдается в случае бинарных и многокомпонентных окисных катализаторов. Известно, что во многих реакциях простые окислы не активны, в то время как их бинарные или более сложные смеси проявляют высокую активность. Это обусловлено взаимодействием между окислами с образованием химических соединений или твердых растворов, являющихся активным компонентом катализатора. Глубина взаимодействия между компонентами и, следовательно, концентрация активного вещества зависят от способа приготовления катализаторов. Рассмотрим несколько работ, посвященных исследованию влияния способа приготовления на глубину взаимодействия между компонентами.

Системы на основе NiO. Влияние способа приготовления на свойства систем NiO—SiO_2 , $\text{NiO—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO—Cr}_2\text{O}_3$ изучено в работах [8—12]. Образцы готовили шестью методами. Образцы I серии получали совместным осаждением. В случае системы NiO—SiO_2 осаждение производили сливанием растворов силиката натрия и азотнокислого никеля. В случае никель-алюминиевой и никель-хромовой систем смесь растворов азотнокислых солей никеля и алюминия или хрома осаждали раствором аммиака, углекислых солей аммония или натрия. Полученные осадки подвергали старению в течение 1,5 ч, промывали, формовали, сушили на воздухе. Катализаторы II серии готовили осаждением основного карбоната никеля на гель SiO_2 или на порошок псевдобемита при pH 7 и 70°C. Полу-

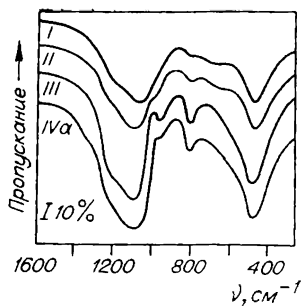


Рис. 6.3. ИК-спектры никель-силикагелевых катализаторов [8].

I, II, III, IVa — номера серий.

питкой носителя раствором азотнокислого никеля. Для приготовления образцов серии IVб в качестве исходного компонента использовали аммиакат никеля [8, 9]. Образцы катализаторов V серии получали нанесением никеля из раствора бис-π-аллилникеля в эфире или из паровой фазы [10, 11].

Большинство никель-силикагелевых катализаторов до восстановления были рентгеноаморфны, поэтому фазовый состав исследовали в основном методом инфракрасной спектроскопии. На рис. 6.3 приведены ИК-спектры поглощения никель-силикагелевых катализаторов, содержащих 20 вес. % никеля и прокаленных в атмосфере азота при 330°C. В отличие от спектров силикагеля (465, 800, 960, 1090, 1200 см⁻¹) и закиси никеля (460 см⁻¹) в спектрах образцов, полученных совместным осаждением и осаждением никеля на SiO₂, наблюдаются полосы 665 и 1050—1060 см⁻¹, свидетельствующие о взаимодействии компонентов и образовании нового химического соединения, где атомы никеля находятся в тетраэдрическом окружении. Формирование указанного соединения происходит в процессе приготовления катализатора еще до прокаливания, так как в спектрах как воздушно-сухих, так и прокаленных образцов наблюдаются аналогичные полосы поглощения [8].

Образование подобного рода соединений характерно лишь для катализаторов I и II серий. В спектрах

ченная масса подвергалась такой же обработке, что и I серия. Образцы III серии получали смешением гидроокиси или основного углекислого никеля с гидрогелем SiO₂, порошком псевдобемита или другим носителем. Гидроокись никеля получали осаждением NaOH с последующей тщательной отмывкой. Катализаторы серий IV, V готовили нанесением никеля на силикагель или окись алюминия бидисперсной структуры. Образцы серии IVa получали про-

Таблица 6.1

Волновые числа (см^{-1}) полос поглощения в спектрах никель-силикагелевых образцов различных серий [8]

| Содержание NiO, вес. % | Серия I | | Серия II | | Серия III | | Серия IVa | |
|------------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| | воздушно-сухой | 330° С | воздушно-сухой | 330° С | воздушно-сухой | 330° С | воздушно-сухой | 330° С |
| 25,4 | — | — | — | — | 340 | — | — | — |
| | 465 | 465 | 465 | 465 | 465 | 465 | 465 | 465 |
| | — | — | — | — | 500 | 500 | 500 | 500 |
| | 665 | 665 | 660 | 665 | — | — | — | — |
| | 805 | 805 | 805 | 805 | 805 | 805 | 805 | 805 |
| | — | — | 1000 | 1000 | 950 | 960 | 960 | 960 |
| | 1050 | 1050 | 1055 | 1060 | — | — | — | — |
| | 1090 | 1090 | 1090 | 1090 | 1090 | 1090 | 1090 | 1090 |
| | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 |
| | — | — | — | — | — | — | 1350 | 1350 |
| 5,1 | 14000 | 12500 | 14500 | 14500 | 14500 | — | 14500 | — |
| | 24500 | 23500 | 25000 | 25500 | 25000 | — | 25000 | — |

образцов, полученных смешением и пропиткой, проявляется широкая полоса поглощения с максимумом около 500 см^{-1} , присущая ионам никеля в октаэдрическом кислородном окружении. Эта полоса может быть обусловлена как вновь образовавшимися соединениями, так и свободной закисью никеля. При образовании никель-силикагелевого соединения должно было бы происходить изменение и в области валентных колебаний силикатного каркаса, однако этого не наблюдается. По-видимому, в катализаторах III и IV серий основная масса никеля находится в виде закиси. Это подтверждается и тем, что в катализаторах двух последних серий, прокаленных при 330°C в азоте, рентгеновским анализом обнаружено присутствие фазы закиси никеля. Осажденные образцы (серии I и II) в этих условиях рентгеноаморфны.

В табл. 6.1 приведены волновые числа полос поглощения в электронных спектрах никель-силикагелевых катализаторов. Наблюдаемые полосы поглощения свидетельствуют о присутствии в образце ионов Ni^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении, однако низкочастотная полоса может быть частично обусловлена и четырехкоординированным никелем [13]. При прокаливании образцов серий I и II электронные

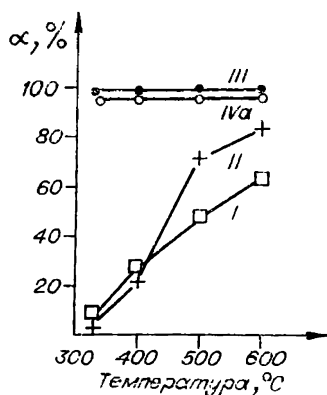


Рис. 6.4. Зависимость степени восстановления никель-силикагелевых образцов, содержащих 25,4 вес. % NiO от температуры восстановления [8].

I, II, III, IVa — номера серий.

спектры существенным образом не изменяются. В спектрах катализаторов, полученных смешением и пропиткой (серии II и IVa) при прокаливании дискретные полосы исчезают и появляется сплошное поглощение. Аналогичное явление наблюдается в образцах закиси никеля, полученных разложением азотнокислой соли или гидроокиси никеля [14].

Способ приготовления оказывает сильное влияние также на восстанавливаемость образцов. Как видно из рис. 6.4 катализаторы, полученные осаждением (серии I и II) при 325°C восстанавливаются всего на 3—4%, заметное восстановление начинается только

при 400°C; при этом образцы серии I восстанавливаются труднее, чем серии II. Катализаторы, полученные смешением гидроокисей и пропиткой раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (серии III и IVa), восстанавливаются значительно легче: практически полное восстановление имеет место уже при 325°C. Однако во всех случаях в присутствии SiO_2 восстановление происходит при более высоких температурах, чем в случае чистой закиси никеля, которая, как было показано в работе [14], восстанавливается уже при 150—200°C.

Существенное влияние на восстанавливаемость никель-силикагелевых катализаторов оказывает также концентрация NiO в образцах. Как видно из табл. 6.2, для образцов I и II серий, содержащих $\leq 10\%$ NiO, степень восстановления при температурах $\leq 400^\circ\text{C}$ равна нулю или очень низка. Повышение концентрации никеля обуславливает увеличение степени восстановления образцов, полученных всеми методами.

В работах [8, 15—17] было показано, что в водной среде между закисью никеля и SiO_2 возможно взаимодействие с образованием гидросиликатов никеля. На основании этого можно было предполагать, что наблюдавшееся в работе [8] различие в восстанавли-

Таблица 6.2

влияние способа приготовления и содержания никеля на степень восстановления (α , %) и содержание невосстановленного никеля (C , %) при различных температурах восстановления никель-силикагелевых образцов [8]

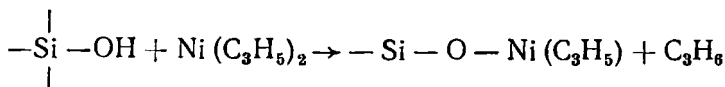
| Серия | Содержание NiO, вес. % | 325° С | | 400° С | | 500° С | |
|-------|------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|
| | | α | C | α | C | α | C |
| I | 5,0 | 0 | 5,0 | 11 | 4,4 | 26 | 3,7 |
| | 12,7 | 0 | 12,4 | 15 | 11,8 | 34 | 8,4 |
| | 22,5 | 5 | 21,5 | 27 | 16,4 | 48 | 11,4 |
| II | 4,7 | 0 | 4,7 | — | — | 52 | 2,2 |
| | 7,6 | 0 | 7,6 | 21 | 6,0 | — | — |
| | 14,0 | 0 | 14,0 | — | — | 61 | 5,4 |
| | 22,1 | 3 | 21,5 | 25 | 16,5 | 72 | 6,1 |
| III | 7,4 | 97 | 0,3 | 96 | 0,3 | 96 | 0,3 |
| | 24,5 | 97 | 1,0 | 99 | 0,2 | 100 | 0 |
| IVa | 6,8 | 86 | 1,0 | 86 | 0,9 | 96 | 0,3 |
| | 11,8 | 91 | 1,1 | 90 | 1,2 | 97 | 0,6 |
| | 19,2 | 92 | 15,2 | 92 | 1,5 | — | — |
| | 24,1 | 95 | 1,2 | 95 | 1,2 | 95 | 1,2 |
| IVб | 5,7 | 29 | 4,1 | 29 | 4,1 | 61 | 2,2 |

заемости образцов обусловлено различной степенью взаимодействия между компонентами, зависящей от метода приготовления. Увеличение степени восстановления при повышении концентрации никеля в образцах (см. табл. 6. 2) обусловлено тем, что абсолютное количество связанного никеля не пропорционально его содержанию в образце. Действительно, в случае образцов, полученных смешением гидроокисей и пропиткой силикагеля раствором азотнокислого никеля, содержание невосстановленного никеля невелико и не зависит от концентрации его в исходном образце. В случае образцов I и II серий количество невосстановленного никеля значительно больше и с увеличением концентрации в исходном образце существенно возрастает.

Сопоставление результатов исследования образцов серий IVa и IVб показывает, что при пропитке силикагеля раствором аммиаката никеля происходит более глубокое взаимодействие, нежели при пропитке раст-

вором азотнокислой соли. По-видимому, это обусловлено тем, что при пропитке раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ имеющим кислую реакцию, хемосорбция не имеет места и прочность связи Ni^{2+} с SiO_2 мала.

При приготовлении катализаторов нанесением бис-π-аллилникеля (БПН) из неводной среды на предварительно прокаленный силикагель наблюдается адсорбция БПН и выделение пропилена в количестве приблизительно одной молекулы C_3H_6 на молекулу БПН. На этом основании авторы работы [10] заключили, что между БПН и поверхностью силикагеля происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуется комплексное соединение:

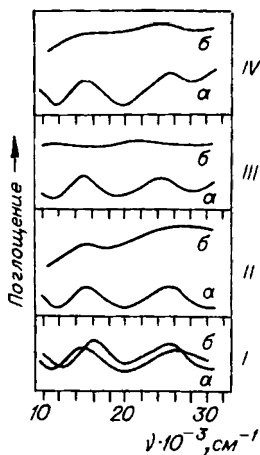


При большем содержании БПН отношение $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}$ уменьшается, что, по мнению авторов, указывает на возможность взаимодействия между БПН и силоксановыми группами на поверхности. Этот вывод подтверждается результатами исследования ИК- и УФ-спектров, которые показали, что при увеличении количества вводимого БПН интенсивность полосы поглощения свободных гидроксильных групп (3740 см^{-1}) уменьшается и при достаточном количестве его исчезает, а в УФ-спектрах появляются две полосы поглощения — в области $15\,000$ и $22\,000 \text{ см}^{-1}$. Авторы [10] предполагают, что в поверхностном комплексе координационное число Ni^{2+} равно четырем. При нагревании до температур $\sim 300^\circ\text{C}$ в вакууме или водороде происходит разложение комплексов с образованием высокодисперсного никеля.

Влияние способа приготовления на физико-химические свойства бинарной системы $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ изучалось в работе [9]. Исследование показало, что после прокаливания в токе азота при 350°C внешний вид исследованных образцов сильно различается: чистая NiO непосредственно после прокаливания имеет светло-зеленый цвет, при соприкосновении с воздухом темнеет и со временем становится темно-серой. Все образцы I и II серий, содержащие $\leq 10\%$ NiO , после

Рис. 6.5. Электронные спектры поглощения никель-алюминиевых катализаторов, содержащих 6% NiO [9].

а — непрокаленные образцы; *б* — прокаленные; I, II, III, IV — номера серий.



прокаливания имеют голубовато-зеленый цвет, не изменяющийся при хранении на воздухе. Образцы IVа серии, содержащие только 6,4 вес. % NiO, после прокаливания также окрашены в голубовато-зеленоватый цвет, не изменяющийся со временем, а образцы с 12% NiO — серого цвета. Катализаторы, содержащие 25% NiO, имеют черный цвет, характерный для закиси никеля, получаемой термическим разложением азотно-кислой соли. Образцы III серии — черного цвета независимо от содержания никеля.

На рис. 6.5 приведены электронные спектры поглощения катализаторов, содержащих 6 вес. % NiO, приготовленных различными способами. Непрокаленные образцы независимо от способа их получения дают в спектрах две полосы поглощения — 26 000—26 500 и 15 000—15 500 см⁻¹, максимум третьей полосы находится ниже 9500 см⁻¹. Наблюдаемые электронные спектры поглощения свидетельствуют о том, что в образовавшейся структуре катализатора ионы Ni²⁺ находятся в октаэдрическом кислородном окружении [9].

Спектры поглощения образцов, прокаленных в азоте при 330°, в зависимости от способа их приготовления сильно различаются. Для образца, полученного совместным осаждением, наблюдается лишь смещение полос поглощения на 500—1000 см⁻¹, вызванное незначительным изменением кристаллического поля. В образцах, полученных осаждением на заранее сформированный носитель и пропиткой носителя, интенсивность полос значительно уменьшается и увеличивается фоновое поглощение. В спектрах образцов, полученных смешением гидроокисей, дискретных полос поглощения практически не наблюдается.

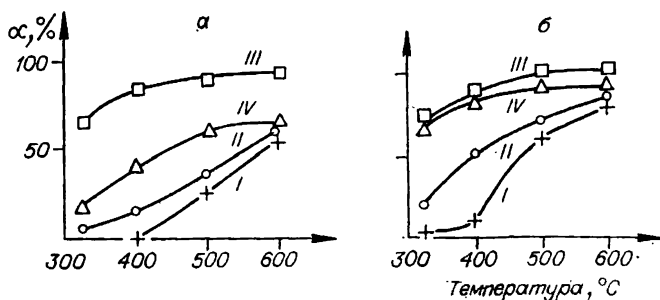


Рис. 6.6. Зависимость степени восстановления никель-алюминиевых образцов от температуры [9].

Содержание NiO, %: а — 6; б — 25.4. I, II, III, IV — номера серий.

На рис. 6.6 приведена зависимость степени восстановления (α) алюмоникелевых образцов, содержащих 6 и 25% NiO, от температуры. Видно, что способ приготовления катализаторов оказывает большое влияние на их восстанавливаемость. Так, в случае образцов, содержащих 6 вес. % NiO, катализатор, полученный совместным осаждением, при температуре 400°C не восстанавливается, а степень восстановления катализатора, полученного по второму способу, составляет всего 15%. Образец, приготовленный пропиткой раствором азотнокислого никеля (серия IVa), восстанавливается значительно легче: при 400° степень восстановления его достигает 40%. Легче всего восстанавливается катализатор III серии, полученный механическим смешением гидроокисей: уже при 400° степень восстановления составляет 80%. Различие в температурах, необходимых для достижения одинаковых степеней восстановления ($\alpha=50\%$), в зависимости от способа приготовления достигает в сериях I—III 300°, I—IV — 140°. При повышении температуры до 600° степень восстановления 6% образцов I, II и IV серий постепенно приближается к одной и той же величине, но и при столь высокой температуре остается невосстановленным около 40% введенного количества никеля. В серии III при 600° происходит практически полное восстановление (см. рис. 6.6, а). При повышении концентрации никеля в катализаторах, полученных всеми исследованными способами, степень восстановления увеличивается [9]. Характер возрастания α за-

висит от способа приготовления, температуры восстановления и содержания никеля: в случае образцов, приготовленных пропиткой, при увеличении концентрации NiO от 6 до 12,7% α возрастает в 2 раза, а у образцов, содержащих 25% NiO, степень восстановления близка к таковой для легковосстанавливаемых катализаторов, полученных смешением гидроокисей (III серия). Тем не менее у всех исследованных катализаторов температура начала восстановления значительно выше, чем у чистой NiO [9] (см. рис. 6.6, б).

Таким образом, на основании изменения цвета и трудной восстанавливаемости образцов можно сделать вывод, что во всех случаях NiO, содержащаяся в катализаторах, связана с Al_2O_3 . Однако значительные различия в температурах начала и степенях восстановления при температурах ниже 600° и интенсивности полос в электронных спектрах поглощения показывают, что характер этой связи у различных образцов зависит от способа приготовления и концентрации никеля, а именно: в разбавленном образце, полученном совместным осаждением, никель связан прочнее, чем в образцах, приготовленных осаждением на носитель и пропиткой.

Рентгенофазовое исследование всех образцов III и IV серий с 26,7% NiO показало наличие фазы NiO, однако восстанавливаемость этих образцов значительно ниже, чем чистой NiO. Если NiO начинает восстанавливаться при 165°, то у образца IVa с 26,7% NiO восстановление начинается при 250°, а у образцов III серии — при еще более высокой температуре. По-видимому, и в этом случае NiO содержит большую или меньшую примесь невосстанавливаемого окисла, образующего твердый раствор или соединение, характеризующееся более трудной восстанавливаемостью².

Таким образом, хотя во всех случаях наблюдается взаимодействие между компонентами с образованием соединений переменного состава, однако механизм образования этих соединений существенно различается. Увеличение степени восстановления по мере повы-

² Аналогичное явление наблюдалось в работе [14], где было показано, что добавка к закиси никеля 5 ат. % Al снижает степень восстановления при 200° с 85 до 33%.

шения содержания никеля в образцах I серии можно объяснить понижением прочности связи Ni—O с уменьшением количества атомов Al в окружении Ni^{2+} . В случае пропиточных катализаторов можно предположить, что прочность связи Ni—O в продуктах взаимодействия азотнокислого никеля с Al_2O_3 различна вследствие различного механизма их возникновения: при малом содержании никеля, когда большая часть Ni^{2+} находится на поверхности в хемосорбированном состоянии, прочность связи Ni—O велика, что обуславливает трудность восстановления и другие свойства. При увеличении концентрации пропитывающего раствора часть соли остается в объеме пор и при высушивании образует кристаллы азотнокислого никеля, содержащие в результате ионообмена между раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и поверхностью Al_2O_3 незначительные количества ионов Al^{3+} . После прокаливания состояние хемосорбированной части Ni^{2+} практически не изменяется, а азотнокислая соль разлагается с образованием частиц закиси никеля с примесью Al_2O_3 , находящихся в объеме пор. Естественно, что при изменении концентрации никеля в растворе и катализаторе соотношение между различными формами никеля, а поэтому и свойства образцов будут различными. При температуре восстановления 400° количество никеля, оставшегося невосстановленным, не зависит от содержания его в исходном образце и соответствует количеству Ni^{2+} , хемосорбированному при пропитке.

В противоположность предыдущим образцы III серии характеризуются низкой степенью взаимодействия между компонентами: в спектрах поглощения отсутствуют полосы, характерные для соединения; после прокаливания образцы имеют черный цвет, а рентгенограммы показывают фазу NiO . Следует, однако, отметить, что восстанавливаемость образцов, полученных смешением гидроокисей, значительно ниже, чем у чистой закиси никеля: восстановление начинается выше 250°C и за 10 ч протекает только на 65—70%. По-видимому, в процессе приготовления катализаторов смешением тоже образуется соединение никеля с носителем, но прочность его сравнительно с образцами других серий мала.

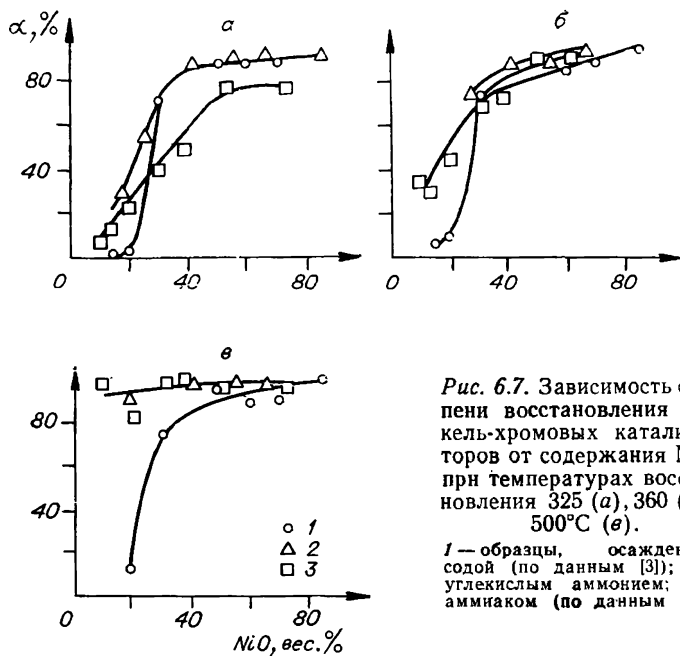


Рис. 6.7. Зависимость степени восстановления никель-хромовых катализаторов от содержания NiO при температурах восстановления 325 (а), 360 (б), 500°C (в).

1 — образцы, осажженные содой (по данным [3]); 2 — углекислым аммонием; 3 — аммиаком (по данным [12]).

На свойства катализаторов, получаемых совместным осаждением, существенное влияние оказывает природа осадителя. Так, в работе [12] были сопоставлены свойства никель-хромовых катализаторов, полученных осаждением аммиаком, углекислым аммонием и содой. Оказалось, что образцы, осажженные аммиаком, представляют смешанные гидроксиды никеля и хрома. Образцы, осажженные углекислыми солями, имеют очень сложный состав: они содержат ионы Na^+ , CO_3^{2-} и NH_4^+ . По-видимому, эти осадки представляют собой сложные соединения, в которых ионы Na^+ , CO_3^{2-} и NH_4^+ химически связаны с Cr^{3+} в виде комплексов типа двойных солей — натрий- или аммоний-хромкарбонатов.

Это тем более вероятно, что, как известно, Cr^{3+} склонен к комплексообразованию, давая соединения типа MeCrL , где $\text{L} = \text{NO}_3^-$, Cl^- , CN^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и Me — ионы щелочных и щелочно-земельных металлов [18]. По мере

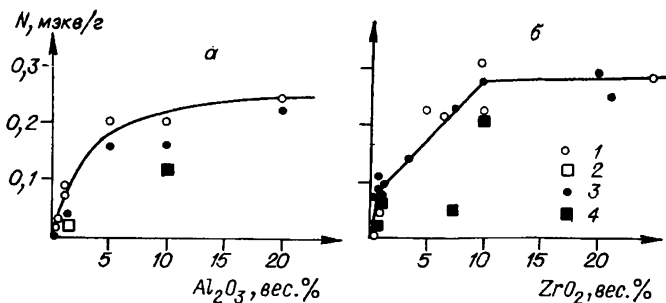


Рис. 6.8. Влияние содержания Al_2O_3 (а) и ZrO_2 (б) на число кислотных мест на поверхности [19, 20].

1 — соосаждение; 2 — пропитка; 3 — пропитка с последующей обработкой аммиаком; 4 — смешение гидроокисей.

увеличения содержания никеля количество натрия и аммония уменьшается, достигая минимума при отношениях Ni/Cr , близких к эквимольному. По-видимому, никель вытесняет ионы NH_4^+ или Na^+ из внешней сферы комплекса смешанных натрий- или аммоний-никель хромкарбонатов.

Восстанавливаемость катализаторов зависит от температуры и их химического состава. Вхождение в состав осадка различных катионов при изменении природы осадителя обуславливает изменение восстанавливаемости осадка. Как видно из рис. 6.7, при невысоких содержаниях никеля и 325° легче всех восстанавливаются образцы, осажденные углекислым аммонием, восстанавливаемость аммиачных образцов очень близка к ним. При температурах 360 и 500° разница между ними исчезает. Образцы, осажденные содой и потому содержащие Na^+ восстанавливаются значительно хуже.

Система на основе SiO_2 . В работах [19—23] исследовано влияние способа приготовления алюмокремневых кремнециркониевых и кремнемагнезиальных катализаторов на глубину взаимодействия между компонентами которую характеризовали концентрацией кислотных мест на поверхности. Катализаторы получали совместным осаждением, пропиткой силикагеля раствором азотнокислых солей и смешением гидроокисей.

Как видно из рис. 6.8, в случае алюмокремневых и кремнециркониевых образцов в области низких концентраций Al_2O_3 и ZrO_2 (1 вес. % и ниже) заметных разли

ий между катализаторами, олученными различными пособиями, не наблюдается: число кислотных групп прямо пропорционально содержанию второго компонента³. В области более высоких концентраций второго компонента (>1%) количество кислотных центров на поверхности катализаторов существенно разное: наибольшее число мест показывают образцы, полученные совместным осаждением. Образцы, приготовленные той пропиткой и смешением гидроокисей, обладают значительно меньшим числом кислотных мест [19, 20].

Аналогичные результаты для алюмосиликатных катализаторов получены в работе [21], в которой исследовалось влияние метода приготовления на число кислотных центров на поверхности алюмокремневых катализаторов. Образцы готовили: а) совместным осаждением; б) смешением влажных гидрогелей гидроокиси алюминия и SiO_2 ; в) пропиткой гидрогеля SiO_2 раствором азотно-кислого алюминия. Результаты опытов (рис. 6.9) показали, что наиболее высокая концентрация кислотных групп достигается на образцах, полученных соосаждением, наименьшая — на образцах, полученных смешением гидрогелей. Образцы, приготовленные пропиткой гидрогеля, занимают промежуточное положение.

Изменение числа кислотных центров при получении катализаторов различными методами обусловлено изменением глубины взаимодействия между компонентами. Степень связывания второго компонента зависит не только от метода приготовления, но и от содержания его в образце; с увеличением последнего доля связанного

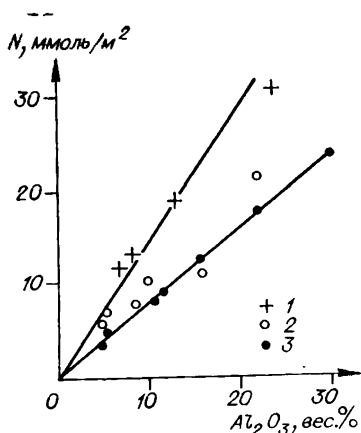


Рис. 6.9. Влияние содержания Al_2O_3 в алюмокремневых катализаторах на концентрацию кислотных групп на поверхности (по данным [21]).

1 — соосаждение; 2 — пропитка; 3 — смешение гидрогелей.

³ Под «вторым компонентом» будем понимать окисел, находящийся в меньшем количестве.

Таблица 6.3

Влияние химического состава и способа приготовления на степень связывания окиси алюминия в алюмокремневых катализаторах [19]

| Содержание Al_2O_3 , вес. % | Пропитка силикагеля | | Совместное осаждение из этилата кремния |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|---|
| | без обработки аммиаком | с обработкой аммиаком | |
| 5 | — | 1,0 | 0,95 |
| 10 | 0,6 | 0,8 | 0,90 |
| 20 | — | 0,7 | 0,90 |

окисла уменьшается (табл. 6.3). Пониженная степень связывания и соответственно меньшее число кислотных групп у пропиточных катализаторов, содержащих более 1 вес. % второго компонента, вероятно, объясняются тем, что при сушке пропиточного катализатора благодаря капиллярным силам происходит перемещение раствора из глубины зерна к периферии и кристаллизация соли вблизи поверхности гранулы. Вследствие этого условия взаимодействия между компонентами существенно ухудшаются, что приводит к уменьшению степени взаимодействия. Этого можно избежать, если пропитку совместить с осаждением путем обработки пропитанного силикагеля газообразным аммиаком. При этом гидроокись осаждается внутри пор и при сушке уже не выносится на внешнюю поверхность зерна. Как видно из табл. 6.3, такая обработка действительно позволяет значительно повысить степень связывания Al_2O_3 . Результатом этого является увеличение числа кислотных мест на поверхности (см. рис. 6.8). Наименее благоприятны условия взаимодействия между компонентами при получении катализаторов смешением гидроокисей: при одинаковом химическом составе образцы, полученные этим методом, обладают меньшим числом кислотных мест, чем приготовленные совместным осаждением и пропиткой геля.

Существенное влияние на глубину взаимодействия между компонентами оказывает также старение гидрокселей. Как показали ИК-спектры кремнемагнезиальных катализаторов (20 вес. % MgO), полученных смешением гидрогеля SiO_2 с гидроокисью магния и старевших

Таблица 6.4

Влияние продолжительности старения на число кислотных центров в системе $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ [22]

| Продолжительность старения, ч | Число кислотных центров, мэкв/г | |
|-------------------------------|---|---|
| | 20 вес. % MgO (смешение гидроокисей) | 30 вес. % MgO (совместное осаждение) |
| 0 | 0,10 | 0,51 |
| 10 | 0,61 | 0,68 |
| 24 | 0,90 | 0,89 |

в течение различного времени при температуре $80\text{—}90^\circ$ и pH суспензии около 10, при увеличении продолжительности старения интенсивность полосы 665 см^{-1} , характерной для гидросиликата магния, возрастает (см. рис. 3.13). Соответственно увеличивается и число кислотных центров на поверхности: свежеприготовлен-

ные образцы обладают наименьшим количеством кислотных центров. Степень увеличения числа кислотных мест в процессе старения зависит от способа приготовления: для образцов, полученных совместным осаждением, увеличение сравнительно невелико — всего в 1.5 раза, а для образцов, полученных смешением, число кислотных групп возрастает в 9 раз. После старения в течение 24 ч количество кислотных групп на поверхности практически не зависит от способа приготовления [22] (табл. 6.4).

Существенное влияние на глубину взаимодействия между компонентами катализатора оказывает также дисперсность исходных веществ. Например, в работе [23] показано, что увеличение размера частиц SiO_2 в золе повышает температуру муллитизации алюмосиликатного катализатора. Как видно из рис. 6.10, катализаторы, полученные в «стандартных» условиях с использованием молекулярно-дисперсной $\text{SiO}_2(1)$ и золя SiO_2 с размером частиц около 60 \AA (2), образуют заметные количества муллита уже при 900° . В катализаторах, полученных из золь со средним размером частиц 120 и 180 \AA , то же содержание муллита достигается при 1050 и 1100°C соответственно.

Сопоставляя результаты исследования фазового состава катализаторов, полученных различными способами, можно сделать заключение, что глубина взаимодействия между компонентами зависит как от химической

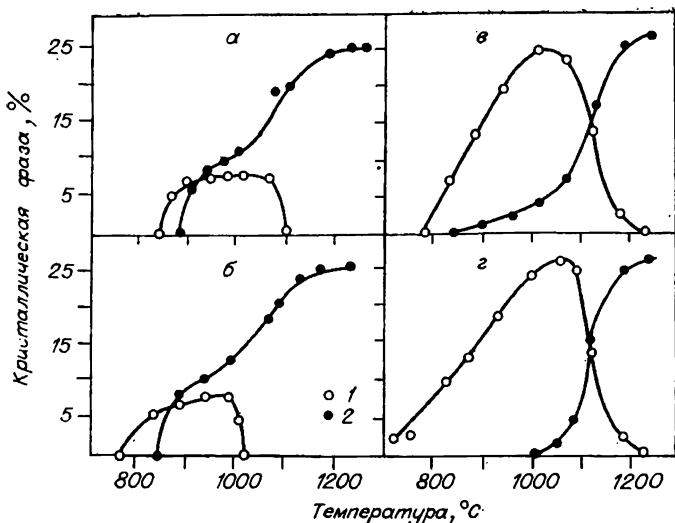


Рис. 6.10. Влияние дисперсности золя SiO_2 на фазовые превращения алюмокремневых катализаторов при прокаливании [23]. а — катализаторы приготовлены из молекулярно-дисперсной SiO_2 ; б, в, г — из золь с размером частиц 60, 120 и 180 Å соответственно: 1 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — муллит.

природы компонентов и соотношения между ними, так и в значительной мере от способа приготовления. По этому показателю методы приготовления можно расположить в следующий ряд: совместное осаждение \geq осаждение на гель \geq адсорбционное нанесение \geq пропитка без адсорбции \geq смешение гидрогелей \geq смешение сухих компонентов.

2. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Величина поверхности и пористая структура окисных катализаторов также зависят от способа приготовления. Систематических исследований в этой области опубликовано очень немного, к тому же частично они обсуждались в предыдущем изложении. Здесь мы очень кратко остановимся лишь на некоторых из них.

Авторы уже упоминавшейся выше работы [12] показали, что природа осадителя оказывает большое влия-

яние на величину поверхности образцов в системе $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Как видно из рис 6.11, образец, осажденный аммиаком, обладает наиболее развитой поверхностью, которая по мере увеличения содержания NiO уменьшается почти пропорционально увеличению плотности. Характер изменения величины поверхности образцов, осажденных содой, противоположен: увеличение содержания NiO обуславливает значительный рост поверхности, достигающей максимального значения в области около 75—90% NiO . Зависимость величины поверхности от состава для образцов, осажденных

углекислым аммонием, имеет промежуточный характер: по мере увеличения содержания NiO величина поверхности вначале возрастает, достигая максимума, после чего снижается. После прокаливания при 500° различия в величинах поверхности образцов уменьшаются и для образцов, осажденных аммиаком и углекислым аммонием, точки лежат на одной кривой. Образцы, осажденные содой, обладают более низкой величиной поверхности. Исследование показало, что эти расхождения обусловлены различным содержанием грубодисперсных натрий- или аммоний-никель-хромкарбонатов, которые оказывают большое влияние на формирование поверхности.

Как уже было сказано в начале главы, в отсутствие заметного спекания величина поверхности металлического никеля тесно связана с величиной поверхности окисной фазы [3]. Ввиду того, что величину поверхности активной фазы пропиточных катализаторов большей частью определить нельзя, коротко рассмотрим влияние метода приготовления на величину поверхности

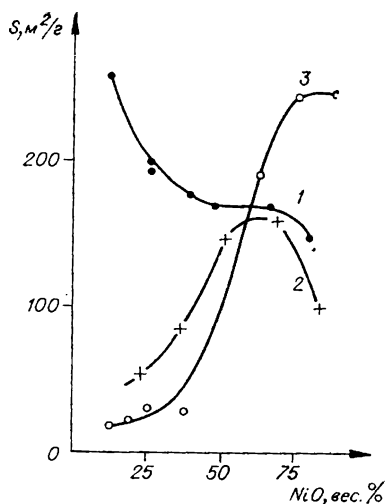


Рис. 6.11. Влияние природы осадителя на величину поверхности образцов (по данным [9, 12]).

1 — осаждение аммиаком; 2 — углекислым аммонием; 3 — содой.

Таблица 6.5

Влияние способа приготовления на величину поверхности никеля (температура восстановления 400°C) (по данным [11])

| Номер образца | Носитель | Содержание NiO, вес. % | Степень восстановления, % | Поверхностная концентрация Ni, мкг-атом/м ² носителя | Величина поверхности | | Средний диаметр частиц, мкм |
|---------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | | | | м ² /г катализатора | м ² /г Ni ⁰ | |
| Бис-π-аллилникель | | | | | | | |
| 1 | SiO ₂ | 3,4 | 100 | 2,3 | 22,0 | 655 | 8 |
| 2 | SiO ₂ | 7,2 | 100 | 4,8 | 50,0 | 690 | 8 |
| 3 | SiO ₂ | 9,0 | 100 | 5,9 | 58,0 | 655 | 8 |
| 3а | SiO ₂ | 19,5 | 100 | 6,5 | 125,0 | 650 | 8 |
| 4 | γ-Al ₂ O ₃ | 10,0 | 100 | 9,4 | 64,0 | 630 | 9 |
| Аммиакат никеля | | | | | | | |
| 5 | γ-Al ₂ O ₃ | 3,9 | 70 | 3,8 | 17,5 | 640 | 9 |
| 6 | SiO ₂ | 3,3 | 80 | 2,2 | 17,5 | 660 | 8 |
| Азотнокислый никель | | | | | | | |
| 7 | SiO ₂ | 8,1 | 100 | 5,3 | 7,0 | 86 | 65 |
| 8 | γ-Al ₂ O ₃ | 5,4 | 80 | 5,1 | 26,0 | 590 | 9 |
| 9* | γ-Al ₂ O ₃ | 50 | 64 | — | — | 130 | 43 |

* Образец получен совместным осаждением, восстановлен при 500°C

металлического никеля в катализаторах, полученных IV и V методами.

Как видно из табл. 6.5, дисперсность кристалликов никеля очень сильно зависит от способа нанесения. Так, в образце 3, полученном нанесением БПН с последующим удалением избытка, когда весь никель хемосорбирован носителем, средний размер кристалликов никеля равен ~ 8 Å. В случае образца 7, полученного пропиткой силикагеля водным раствором Ni(NO₃)₂, когда хемосорбция ионов Ni²⁺ практически отсутствует, размер кристалликов составляет 65 Å. Это обусловлено тем, что весь никель находился в растворе, заключенном в порах носителя, вследствие чего при сушке и прокаливании

вании образовались сравнительно крупные кристаллики NiO, которые при восстановлении дали крупные частицы никеля. Высокодисперсные частицы никеля (8—9 Å) возникают и в образцах, полученных из аммиаката никеля, когда так же, как и в случае БПН, имеет место адсорбция исходного соединения поверхностью носителя. Следует еще отметить, что при нанесении БПН на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удалением избытка исходного соединения удается достигнуть существенно (в 2,5 раза) более высокой поверхностной концентрации, чем при адсорбции из водного раствора. Возможно, это обусловлено адсорбцией носителем воды и аммиака, тогда как у БПН таких конкурентов нет.

Высокая дисперсность катализаторов, полученных хемосорбцией металлоорганических соединений, наблюдается не только для никеля, но и для других металлов. Например, дисперсность палладия, полученного нанесением π -аллильного комплекса на силикагель, в 2,5 раза, а платины — в 3,5 раза выше, чем этих металлов, нанесенных из водных растворов соответствующих хлоридов [24].

В тех случаях, когда катализаторы получают смешением компонентов, их физические свойства сильно зависят от условий, в которых производится смешение. Так, в работе [25] наблюдалось, что цинкхромовые катализаторы, полученные смешением порошков ZnO и CrO_3 с добавлением небольшого количества воды (весовое отношение Ж:Т=0,16), обладают поверхностью 2—4 м²/г. Катализаторы, приготовленные «мокрым способом» — смешением водной суспензии ZnO и раствора CrO_3 (весовое отношение Ж:Т=1,3), при котором имеет место взаимодействие растворенной хромовой кислоты с окисью цинка, обладают поверхностью 8—14 м²/г.

В работе [26] исследовано влияние условий смешения основного карбоната никеля (ОКН) с γ -окисью алюминия. Результаты работы показали, что смешение этих веществ в присутствии воды позволяет примерно в 4 раза увеличить размер поверхности металлического никеля по сравнению с получаемым при восстановлении чистым ОКН [14]. Еще более значительное увеличение дисперсности металлического никеля при оптимальном содержании NiO имеет место, когда компоненты катализаторов смешивают в присутствии раствора аммиака.

Таблица 6.6

Влияние способа приготовления на величину поверхности никеля в никель-алюминиевых катализаторах, восстановленных при 400°C

| Номер образца | Содержание NiO, вес. % | Способ получения | α , % | Величина поверхности | | Литературная ссылка |
|---------------|------------------------|--|--------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | | | м ² /г катализатор | м ² /г Ni* | |
| 1 | 51 | Соосаждение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ | 42 | 41 | 356 | [27] |
| 2 | 50 | Смешение: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{OKH}^* + \text{дистиллированная вода}$ | 97 | 24 | 61 | [26] |
| 3 | 35 | То же | 97 | 19 | 69 | [26] |
| 4 | 50 | Смешение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{OKH} + \text{NH}_4\text{OH}$ | 97 | 26 | 66 | [26] |
| 5 | 35 | То же | 97 | 35 | 127 | [26] |
| 6** | 100 | Прокаливание OKH | 100 | — | 16 | [14] |

* OKH — основной карбонат никеля.

** Без носителя.

В этом случае величина поверхности, отнесенная к 1 г металлического никеля, возрастает в 8 раз, а средний размер кристалликов никеля составляет 53 Å. Однако даже в этом случае величина поверхности никеля, отнесенная как к 1 г катализатора, так и к 1 г никеля, у образцов, полученных смешением, существенно ниже, чем у образцов, полученных совместным осаждением [27], у которых в близких условиях средний размер частиц составляет около 20 Å (табл. 6.6).

Сопоставляя результаты исследований, посвященных изучению влияния различных факторов на дисперсность сложных катализаторов, можно сделать вывод, что дисперсность катализаторов зависит как от химического состава системы (соотношения компонентов), так и от способа приготовления. По степени дисперсности систем оптимального состава методы приготовления можно расположить в следующий ряд: совместное осаждение \geq осаждение на гель или ксерогель $=$ адсорбционное нанесение $>$ смешение в присутствии жидкости, облегчаю-

шей взаимодействие > пропитка без адсорбции > смешение гелей или ксерогелей в присутствии воды.

Из этого сопоставления следует, что: а) дисперсность сложных систем тесно связана со степенью взаимодействия между компонентами и, следовательно, б) наиболее перспективными с точки зрения формирования высокодисперсного активного компонента являются методы совместного осаждения, осаждения на носитель и адсорбционного нанесения. Катализаторы, полученные остальными методами, содержат меньше активного компонента или более грубодисперсны.

3. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Получение однокомпонентных систем

Анализ данных о производстве промышленных катализаторов и адсорбентов показывает, что большинство многотоннажных катализаторов и адсорбентов базируется на сравнительно немногих исходных веществах: силикагеле, окиси алюминия, окиси железа и окиси хрома. [28, 29]. В настоящее время в промышленном масштабе все эти окислы получают осаждением; естественно, что при этом образуется большее или меньшее количество побочных продуктов — обычно щелочных солей соответствующих кислот (табл. 6.7).

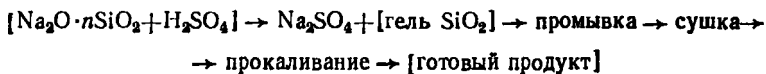
Рассмотрим некоторые возможные варианты получения этих веществ способами, исключаящими или, по крайней мере, снижающими сброс побочных продуктов

Т а б л и ц а 6.7
Количество отходов, образующихся при получении силикагеля и окиси алюминия, т/т

| Силикагель | | | Окись алюминия | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Na_2SO_4 | Na_2CO_3 | NaNO_3 | Na_2SO_4 | NaNO_3 | NH_4NO_3 |
| 1 | 0,7 | 0,8 | 1,4 | 4,8 | 4,55 |

в окружающую среду, для конкретных случаев силикагеля в окиси алюминия, являющихся, по-видимому, наиболее многотоннажными продуктами производства катализаторов, адсорбентов и носителей.

Промышленное производство силикагеля в настоящее время базируется на взаимодействии раствора силиката натрия (жидкого стекла) и минеральной кислоты, главным образом серной [28, 29]:

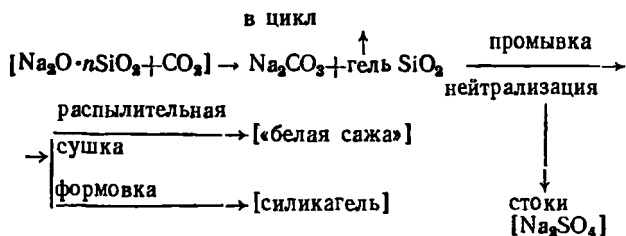


Образующийся при этом сульфат натрия в количестве ~ 1 т/т SiO_2 (табл. 6.7) необходимо отмывать от гидрогеля. Так как гидрогель содержит всего 5—10% SiO_2 , то на отмывку его расходуется много воды. В результате получается большой объем разбавленных растворов Na_2SO_4 . Возникают три проблемы: во-первых, каким образом выделить соль из разбавленного раствора, во-вторых, как использовать сульфат натрия и, в-третьих, как снизить или совсем исключить расход воды на промывку. Последний пункт является далеко не мало-важным, так как расходы воды на промывку велики и достигают 200 м³/т продукта.

Один из способов повышения концентрации стоков и соответственно уменьшения расхода воды на промывку — уменьшение степени гидратации осадка. В случае силикагеля это достигается изменением режима осаждения геля и введением рециркуляции промывных вод. Нашими работами [30] показано, что расход воды можно довести до 20 м³/т и содержание Na_2SO_4 в выходящих из цикла растворах до 50 г/л. Несмотря на столь значительное по сравнению с «классическим» методом увеличение концентрации сточных растворов; обезвреживание их представляет существенные трудности. Наиболее простой способ — упаривание раствора и кристаллизация кристаллогидрата сернокислого натрия. Однако утилизация полученного сульфата натрия также представляет известные трудности, так как использование его в стекольном производстве или в производстве сернистого натрия в настоящее время не освоено и неясно, насколько это экономически целесообразно. Более перспективен электролиз частично упаренных растворов и

использование полученных при этом серной кислоты, едкого натра и конденсата в процессе. Однако, насколько это рентабельно, можно судить только после тщательного экономического анализа.

В меньших, но также довольно больших масштабах, для получения силикагеля (так называемой «белой сажи») используется метод, по которому гель SiO_2 осаждают из раствора силиката натрия углекислотой [31]:



Варьируя условия осаждения, можно в широких пределах изменять пористую структуру и прочность получаемого формованного силикагеля [32]. Для осаждения используют дешевую отбросную углекислоту из известковообжиговых печей. По идее этот метод не должен давать отходов, так как образующаяся при осаждении силикагеля сода может быть возвращена в процесс для получения силиката натрия. Однако в современном состоянии цикл не замкнут, образующийся раствор соды частично или полностью нейтрализуется серной кислотой, т. е., по существу, выбрасывается с промывными водами в виде сульфата натрия.

По-видимому, метод можно усовершенствовать в направлении увеличения степени использования соды, но при всех условиях какое-то количество стоков получаться будет, так как осаждение SiO_2 происходит при высоком pH, вследствие чего осадок содержит существенные количества ионов натрия, и его необходимо подвергать кислотной промывке. В результате неминуемо образуются слабые растворы сульфата натрия, переработка которых нерентабельна. Недостатком метода является также привязанность его к местам источника дешевой углекислоты — известковообжиговым печам, что не всегда целесообразно.

Очевидно, наиболее рациональным будет метод, базирующийся на получении малогидратированного геля SiO_2 взаимодействием жидкого стекла и азотной кислоты циркуляцией промывных вод. Образовавшийся в результате реакции азотнокислый натрий после упаривания может быть использован в качестве удобрения.

Наибольшее распространение получили процессы получения окиси алюминия путем взаимодействия: 1) алюмината натрия с серной кислотой или сернокислым алюминием 2) алюмината натрия с азотной кислотой и 3) азотнокислого алюминия с аммиаком [28]. В первом случае побочным продуктом реакции является сернокислый натрий, и для него справедливо все сказанное выше при обсуждении способов получения силикагеля. Более рациональными представляются методы получения гидроксидов алюминия, в которых отходами служат азотнокислые соли натрия или аммония. После упаривания их можно использовать в качестве высококачественных удобрений.

3.2. Получение бинарных и более сложных систем

В предыдущих разделах были приведены экспериментальные результаты различных авторов, показывающие, что по характеру влияния на глубину взаимодействия между компонентами и физические свойства катализаторов методы приготовления можно расположить в определенном порядке, одинаковом для обоих параметров. Методы совместного осаждения и осаждения на носитель, а также адсорбционного нанесения без избытка наносимого компонента позволяют достигать высокой степени взаимодействия и соответственно высокой дисперсности активного компонента. Методы смешения даже в наиболее совершенном варианте (смешение исходных веществ в присутствии растворителя), вследствие менее глубокого взаимодействия дают более грубодисперсные системы. Ниже мы более подробно рассмотрим применимость перечисленных методов для синтеза различных катализаторов, обратив внимание на соответствие их требованию охраны окружающей среды.

В разделе 1 было показано, что методы совместного осаждения (1а) и осаждения на носитель (1б) позволяют в широких пределах варьировать свойства получаемых

катализаторов и при известных соотношениях компонентов достигать высокой глубины взаимодействия и дисперсности активного компонента.

Однако делать на этом основании вывод о том, что метод осаждения является оптимальным для всех видов катализаторов, нельзя, так как наряду с достоинствами он обладает рядом недостатков: при соосаждении в состав катализаторов во многих случаях включаются примеси основных или кислых солей, обуславливающие уменьшение величины поверхности и удельной активности. Возможно также образование соединений типа тройных солей, как это было показано для систем $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, обладающих малоразвитой поверхностью. Включение этих соединений в состав систем на основе NiO существенно изменяет также их восстанавливаемость, а следовательно, свойства конечных катализаторов.

Кроме того, и это очень важно, как и в предыдущем случае, получение катализаторов этим методом связано с образованием побочных продуктов — солей соответствующих анионов и катионов. Состав и количество этих продуктов зависят от состава исходных соединений и в зависимости от природы катализатора могут колебаться в широких пределах. Лишь в сравнительно небольшом числе случаев метод осаждения не ведет к образованию побочных продуктов. К этой группе относятся катализаторы, полученные прямым взаимодействием между компонентами. В качестве примера можно привести способ получения кальций-фосфатного катализатора [33]. Метод состоит в нейтрализации гидроокиси кальция фосфорной кислотой. Продуктами реакции являются только фосфат кальция и вода, вследствие чего не образуется стоков и нет необходимости в промывке осадка. Несомненно, что при разработке новых методов приготовления катализаторов надо стремиться к таким способам, однако это не всегда возможно, и поэтому надо искать пути полной утилизации всех отходов или, по крайней мере, их обезвреживания. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Методы адсорбционного и ионообменного нанесения позволяют получать активный компонент (Ni , Pd , Pt и др.) в высокодисперсном состоянии. Особенно хорошие результаты достигаются при нанесении активного компонента из неводных растворов. Недостатки обоих мето-

дов: а) сравнительно низкая растворимость исходных соединений, в результате чего нанесение достаточных количеств активного компонента представляет известные трудности, особенно это относится к аммиакату никеля; б) малая доступность металлоорганических соединений и сложность работы с ними, поэтому использование последнего метода целесообразно для получения высокоактивных и дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов; в) выделение в атмосферу газообразных углеводородов и окиси углерода при прокаливании, вследствие чего должна быть предусмотрена очистка газовых выбросов.

Технологическое осуществление методов 2б и 2в значительно проще: можно использовать нанесение путем пропитки водными растворами нитратов. Однако глубина взаимодействия и соответственно дисперсность активного компонента в этом случае существенно ниже. Поэтому для достижения достаточной каталитической активности необходимо наносить большие количества исходных веществ. Результатом этого является увеличение количества выбросов. Так, для никель- и медно-алюминиевого катализаторов объем выделяющихся окислов азота составляет 75—55 м³/т.

Использование для получения пропиточных катализаторов не нитратов, а солей органических кислот (формиатов, ацетатов и др.) затрудняется их сравнительно малой растворимостью. Кроме того, во многих случаях при разложении этих солей образуется окись углерода, которую также необходимо обезвреживать.

Еще большее количество газообразных окислов азота образуется при получении катализаторов термическим разложением солей. Например, весьма распространенные в настоящее время молибдатные катализаторы селективного окисления и окислительного аммонолиза получают смешением растворов азотнокислых солей металлов с молибдатом аммония и прокаливанием [34]. Перед термической обработкой полуфабрикат содержит до 30% нитратов, которые при прокаливании разлагаются с образованием окислов азота. Для обезвреживания этих выбросов в настоящее время на некоторых заводах используются поглощение окислов азота водой, растворами щелочей или соды, однако, во-первых, поглощение не достаточно полное, так что окислы азота частично в

атмосферу попадают; во-вторых, образующиеся при этом растворы нитрата и нитрата натрия также нельзя сбрасывать в канализацию. Поэтому более целесообразно окислы азота не поглощать, а подвергать каталитическому разложению [34, 35].

Более рациональными были бы методы, при которых выбрасывание отходов не имело бы места. К этому надо стремиться, однако в настоящее время такие методы еще не разработаны. Поэтому приходится ограничиваться возможно более полной дефиксацией окислов азота, сосредоточить внимание на разработке активных и устойчивых катализаторов для этого процесса.

Наиболее перспективным с точки зрения отсутствия отходов представляется метод смешения исходных компонентов — окисей, гидроокисей или карбонатов. Существуют две разновидности этого метода: смешение сухих порошков с последующим таблетированием смеси и термической обработкой и «влажных», т. е. смешение исходных компонентов в присутствии той или иной жидкости, благоприятствующей взаимодействию между ними.

Несмотря на значительные достоинства (простоту и отсутствие вредных побочных продуктов, образующихся в процессе приготовления катализаторов), метод смешения обладает и существенными недостатками: а) взаимодействие между компонентами, находящимися в твердой фазе, происходит значительно труднее, чем при осаждении из растворов; если активным компонентом является продукт взаимодействия между исходными веществами, это, естественно, приведет к снижению удельной активности катализатора; б) компоненты для смешения также необходимо каким-то образом получать. Если в основу получения исходных веществ будет заложен метод, включающий образование не утилизируемых стоков, то основное преимущество этого метода отпадает. Остановимся на рассмотрении этих вопросов несколько подробнее.

В предыдущем изложении было показано, что глубина взаимодействия между исходными веществами, определяющая концентрацию активного компонента, зависит от способа приготовления; наихудшим в этом отношении является метод смешения. Например, число кислотных центров в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{Zr}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} -$

| Класс метода | Метод приготовления | Достоинства метода | Недостатки |
|--------------|--|---|--|
| 1а и 1б | Соосаждение из смеси растворов и осаждение на носитель с получением азотокислых солей аммония или натрия | 1. Легкость взаимодействия между компонентами. 2. Регулирование величины поверхности и пористой структуры | 1. Включение примесей (образование комплексных соединений). 2. Необходимость утилизации или обезвреживания отходов |
| 2а | Термическое разложение смеси солей компонентов | 1. Равномерное распределение компонентов. 2. Глубина взаимодействия | Большое количество выбросов в атмосферу |
| 2б | Нанесение неадсорбирующегося и частично адсорбирующегося компонентов | Простота технологического оформления | Необходимость обезвреживания продуктов разложения солей |
| 2в | Адсорбционное нанесение | Высокая дисперсность активного компонента | Малая доступность исходных веществ |
| 3а | Смешение сухих порошков | Простота технологии | Низкая степень взаимодействия и дисперсность активного компонента |
| 3б | «Мокрое» смешение порошков в присутствии жидкостей, реагирующих с активным компонентом | 1. Простота технологии. 2. Отсутствие или очень малое количество стоков и газовых выбросов | Меньшая глубина взаимодействия и меньшая дисперсность активного компонента по сравнению с местным осаждением |

SiO_2 , полученных смешением гидрогелей, меньше, чем у этих же систем, приготовленных другими методами.

Еще хуже обстоит дело при получении катализатора механическим смешением предварительно прокаленных или высушенных компонентов в порошкообразном состоянии. Это обусловлено прежде всего незначительной степенью взаимодействия между компонентами вследствие сравнительно низкой скорости диффузии в твердом

методов приготовления катализаторов

| Рациональная область применения | Примечание |
|--|---|
| <p>1. Получение носителей, адсорбентов, силикагеля, оксид алюминия, индивидуальных соединений. 2. Катализаторы сложного состава, содержащие различные компоненты в сравнимых концентрациях</p> <p>Получение катализаторов на основе растворимых веществ (молибдаты)</p> <p>Получение катализаторов, содержащих малые и средние концентрации активного компонента на носителе</p> <p>Получение низкопроцентных катализаторов на основе благородных металлов</p> <p>Нерациональный метод</p> <p>Получение катализаторов из легкореагирующих между собой компонентов, содержащих в сопоставимых количествах</p> | <p>Целесообразна дальнейшая разработка с целью уточнения условий осаждения различных видов катализаторов и утилизации побочных продуктов</p> <p>Необходима доработка в целях предотвращения отравления окружающей среды</p> <p>Целесообразно расширить ассортимент исходных веществ в направлении увеличения их растворимости</p> <p>Необходимо разработать рациональную технологию получения исходных веществ</p> <p>Допустим для смесей, включающих легкоподвижные компоненты перераспределяющиеся в процессе приготовления катализатора</p> <p>Целесообразно разрабатывать метод в направлении расширения числа катализаторов и усовершенствования их качества</p> |

теле, благодаря чему взаимодействие происходит в основном на границе раздела между частицами⁴.

Значительно лучшие результаты получаются, если применить так называемый «мокрый» способ смешения.

⁴ Если один из компонентов при температуре прокаливания или эксплуатации обладает достаточной подвижностью, как это, например, имеет место для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, то для ограниченного круга катализаторов можно получить удовлетворительные результаты.

Многочисленные исследования показывают, что цинк-хромовые катализаторы синтеза метанола, получаемые «сухим» способом, т. е. смешением порошков ZnO и CrO_3 , обладают меньшей активностью и селективностью, чем те же катализаторы, получаемые смешением порошков с добавкой небольшого количества воды. Это обусловлено тем, что хромовый ангидрид, растворяясь в воде, реагирует с окисью цинка, образуя основной хромат и повышая тем самым полноту взаимодействия компонентов. Аналогичным образом объясняется улучшение качества никелевых катализаторов, получаемых смешением окиси алюминия с основным карбонатом никеля в присутствии водного раствора аммиака. В этом случае, по-видимому, имеет место образование растворимого аммиачного комплекса никеля, который взаимодействует с поверхностью окиси алюминия, обуславливая увеличение размера поверхности никеля после восстановления.

Изложенные представления о целесообразности использования различных методов для получения тех или иных катализаторов отражены в табл. 6.8. На основании ее можно сделать некоторые выводы о выборе рациональных методов для наиболее важных катализаторов и носителей.

1. На данной стадии развития производство много-тоннажных продуктов, например силикагеля, окиси алюминия, алюмосиликатных катализаторов, по-видимому, наиболее целесообразно базировать на методах осаждения. В связи с большим масштабом производства этих продуктов возможна рациональная переработка и утилизация стоков и выбросов с выпуском дополнительных продуктов (например, азотных удобрений), имеющих народнохозяйственное значение. Благодаря этому производство становится практически «безотходным». Обязательным условием является использование азотной кислоты вместо серной.

2. В тех случаях, когда образующиеся в процессе осаждения соединения настолько растворимы, что отделение их от маточного раствора невозможно, приходится использовать метод термического разложения солей. Необходимо, однако, предусмотреть обезвреживание образующихся при разложении окислов азота.

3. Для получения высокоактивных катализаторов, содержащих лишь малые количества дорогостоящих ак-

тивных компонентов, целесообразно использовать методы нанесения, предпочтительно адсорбционного. Необходимо разрабатывать доступные методы синтеза легколетучих, достаточно растворимых и простых в использовании исходных веществ.

4. Метод смешения сухих порошков целесообразен лишь в том случае, если свойства исходных веществ допускают в процессе приготовления перераспределение компонентов с образованием активного компонента, равномерно распределенного на поверхности носителя.

5. Метод приготовления катализаторов смешением компонентов в жидкой среде желательно использовать для приготовления катализаторов среднего тоннажа. В этих случаях необходимо обратить внимание на химическую природу растворимого компонента, которая должна обеспечить максимальную глубину взаимодействия между исходными веществами.

Таким образом, ввиду разнообразия химического состава и механизма действия не может существовать универсального метода приготовления, оптимального для всех видов катализаторов. Выбор рационального метода приготовления конкретного катализатора зависит от многих параметров, в том числе и от экономических факторов, в частности стоимости и доступности исходных веществ, масштаба производства и др.

4. ВЫВОДЫ

Несмотря на малую изученность вопросов, связанных с рационализацией методов приготовления, изложенный в настоящей главе материал позволяет сделать некоторые выводы о рациональной организации производства катализаторов.

1. Многотоннажные продукты (силикагель, Al_2O_3 , алюмокремневые и некоторые другие) можно получать методом осаждения. Так как при этом неизбежно образуются стоки, которые необходимо очищать или утилизировать, целесообразно производить их на крупных специализированных заводах, где возможна организация рентабельной переработки или утилизации отходов.

2. Мало- и среднетоннажные катализаторы желательно готовить «мокрым» смешением компонентов, используя

в качестве исходных материалов продукты, полученные методом осаждения на крупных заводах. Поскольку взаимодействие между компонентами происходит на межфазной границе, существенным фактором, влияющим на глубину взаимодействия, является дисперсность компонентов. Поэтому исходные вещества нужно применять в возможно более дисперсном состоянии, а хотя бы один из компонентов — в растворенном, в котором он способен реагировать с нерастворимыми соединениями. Методы смещения необходимо дорабатывать в направлении увеличения глубины взаимодействия между компонентами.

3. Для получения разбавленных, особенно дорогостоящих, катализаторов рационально использовать методы адсорбционного нанесения. С целью расширения возможностей использования этих методов необходимо развивать исследования с целью подбора и синтеза исходных веществ, обладающих высокой растворимостью и получаемых по не слишком сложной технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Механизм действия твердых катализаторов. Химическая природа промежуточного взаимодействия при катализе.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат, 1955, с. 5—28.
2. Дзисько В. А. Рациональные основы приготовления катализаторов.— В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 75—84.
3. Дзисько В. А., Борисова М. С., Симонова Л. Г., Каракчиев Л. Г., Тюликова Т. Я. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. II. Никель-хромовые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 5.
4. Дзисько В. А. Удельная активность окисных катализаторов. В кн.: Научные основы подбора и приготовления катализаторов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 85—95.
5. Дзисько В. А., Коловертнова М., Винникова Т. С., Булгакова Ю. О. Влияние отравления на избирательность действия окиси алюминия в реакции разложения *n*-бутилового спирта.— «Кинетика и катализ», 1966, т. 7, № 4, с. 655—659.
6. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Борисова М. С. Влияние гидроокиси натрия на каталитическую активность окиси алюминия в отношении разложения этилового спирта.— ЖФХ, 1953, т. 27, № 8, с. 1172—1176.
7. Коцаренко Н. С., Каракчиев Л. Г., Дзисько В. А. Влияние ионов щелочных металлов на кислотные и каталитические свойства силикатных катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 2, с. 319—325.

8. Дзисько В. А., Носкова С. П., Каракчиев Л. Г., Борисова М. С., Болгова В. Д., Тюликова Т. Я. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. III. Никель-силикагелевые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 2, с. 366—373.
9. Дзисько В. А., Носкова С. П., Борисова М. С., Болгова В. Д., Каракчиев Л. Г. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. VI. Низкопроцентные никель-алюминиевые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 3, с. 751—757.
10. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Каракчиев Л. Г., Дербенева С. С. Катализаторы, полученные взаимодействием металлоорганических соединений переходных металлов с поверхностью носителей. Исследование взаимодействия бис-π-аллилникеля с поверхностью силикагеля.— «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, № 3, с. 709—715.
11. Борисова М. С., Кузнецов Б. Н., Дзисько В. А., Кулков В. И., Носкова С. П. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. VII. Влияние исходного соединения и природы носителя на дисперсность и каталитическую активность никеля.— «Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 4, с. 1028—1035.
12. Симонова Л. Г., Дзисько В. А., Борисова М. С., Остапкович А. Л., Кетчик С. В. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. X. Влияние природы осадителя на физико-химические свойства никель-хромовых катализаторов.— «Кинетика и катализ», 1977, т. 18, № 2, с. 467—474.
13. Бокша О. Н., Грум-Гржимайло С. В. Спектры поглощения кристаллов, содержащих ионы Ni и Co.— В кн.: Спектроскопия кристаллов, М., «Наука», 1966, с. 183—188.
14. Борисова М. С., Дзисько В. А., Носкова С. П., Петрова Н. З., Плясова Л. М. Влияние химического состава и способа приготовления на свойства никелевых катализаторов. I. Влияние химической природы и дисперсности исходных веществ на величину поверхности окиси никеля и никелевой черни.— «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 4, с. 1034—1041.
15. Скейт Г., Ван-Рейен Л. Структура и активность металлических катализаторов, нанесенных на силикагель.— В кн.: Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М., ИЛ, 1960, с. 153—235.
16. Куни И. В. Е., Лисен Б. Г. Структура и активность никелевых катализаторов, нанесенных на кремнезем.— В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., «Мир», 1973, с. 482.
17. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Воробьева Т. Н. ЖНХ, 1971, т. 16, № 5, с. 1744—1745.
18. Реми Р. Курс неорганической химии. Т. II. М., «Мир», 1966, 836 с.
19. Дзисько В. А., Борисова М. С., Акимова Н. В. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного состава. II. Алюмокремневые катализаторы.— «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, № 4, с. 689—695.
20. Дзисько В. А., Борисова М. С., Акимова Н. В., Макаров А. Д. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов

- сложного состава. 1. Кремнециркониевые катализаторы.—«Кинетика и катализ», 1964, т. 5, № 4, с. 681—688.
21. Никитина Е. В., Оборин В. И. Сравнительная оценка методов получения алюмосиликатных катализаторов.—«Изв. вузов. Нефть и газ», 1960, № 10, с. 75—81.
 22. Дзисько В. А., Борисова М. С., Каракчиев Л. Г., Макаров А. Д., Коцаренко Н. С., Зусман Р. И., Хрипин Л. А. Влияние химического состава и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства окисных катализаторов сложного состава. III. Кремнемагнезиальные катализаторы.—«Кинетика и катализ», 1965, т. 6, № 6, с. 1033—1040.
 23. Баррет У., Санчес М., Смит Дж. Фазовые превращения в алюмосиликатных катализаторах.— В кн.: Катализ. Труды первого международного конгресса. М., ИЛ, 1960, с. 622—630.
 24. Ермаков Ю. И. Нанесенные катализаторы, полученные с применением металлоорганических соединений переходных элементов.—«Изв. Сиб. отд. АН СССР», 1976, № 4, Сер. хим. наук, вып. 2.
 25. Горюшко О. Н., Гернет Д. В., Русов М. Т., Фурен Э. Л., Гернет О. Д. Генезис пористой структуры цинкхромового катализатора.— В кн.: Катализ и катализаторы. Т. 5. Киев, 1969.
 26. Крейндель А. И., Соболевский В. С., Голосман Е. З., Якерсон В. И. «Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 2, с. 408—412.
 27. Борисова М. С., Дзисько В. А., Симонова Л. Г. Влияние химического состава и условий приготовления на свойства никелевых катализаторов. V. Дисперсность никель-алюминиевых и никель-алюмохромовых катализаторов, полученных совместным осаждением содой.—«Кинетика и катализ», 1974, т. 15, № 2, с. 488.
 28. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Технология катализаторов. Л., «Химия», 1974, с. 94—156.
 29. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1959.
 30. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Борисова М. С., Тихова А. С., Вишнякова Г. П., Назарова Р. И., Рыжак С. В. Способ получения и свойства формованных силикагелей.—«Хим. пром.», 1967, № 4, с. 284—286.
 31. Далматская Е. И., Зеликин М. Б., Щепачева Н. В. В кн.: Технология синтетических минеральных наполнителей, адсорбентов и коагулянтов. Т. 21, Л., «Химия», 1970, с. 5—12.
 32. Далматская Е. И., Гольдин С. Л. В кн.: Технология синтетических минеральных наполнителей, адсорбентов и коагулянтов. Т. 21. Л., «Химия», 1970, с. 72—83.
 33. Бакаев А. Я., Замулина Т. В. Влияние условий приготовления на физико-химические свойства фосфатов. III. Получение фосфатов щелочно-земельных металлов и их каталитическая активность в реакции дегидратации изопропанола.—«Кинетика и катализ», 1975, т. 16, № 2, с. 462—467.
 34. Колчин И. К., Гуськов К. А., Скалкин Л. В. «Хим. пром.», 1965, № 12, с. 881—887.
 35. Горфункель В. Е. В кн.: Очистка и использование сточных вод и промышленных выбросов. Киев, 1964, с. 93—103.
 36. Брызгина С. И. Активность катализаторов серии АПК.—«Хим. пром.», 1976, № 1, с. 41—42.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 3 |
| Глава 1. Формирование поверхности гидроокисей и оксигидратов | 5 |
| 1. Аморфные гидроокиси. Силикагель | 6 |
| 1.1. Влияние условий приготовления на величину поверхности силикагеля, получаемого через золь и гель | 7 |
| 1.2. Влияние условий приготовления на величину поверхности силикагелей, получаемых через коагель | 14 |
| 1.3. Механизм формирования поверхности силикагелей | 21 |
| 2. Легкокристаллизующиеся гидроокиси | 26 |
| 2.1. Гидроокись двухвалентного олова | — |
| 2.2. Трехокись сурьмы | 29 |
| 2.3. Гидроокись магния | 31 |
| 2.4. Гидроокись кадмия | 36 |
| 2.5. Механизм формирования поверхности легкокристаллизующихся гидроокисей | 37 |
| 3. Труднокристаллизующиеся гидроокиси | 39 |
| 3.1. Оксигидрат пятивалентной сурьмы | — |
| 3.2. Гидратированная двуокись олова | 43 |
| 3.3. Гидроокись титана | 46 |
| 3.4. Гидроокись железа | 50 |
| 3.5. Гидроокись алюминия | 58 |
| 3.6. Гидроокись меди | 78 |
| 4. Механизм формирования поверхности гидроокисей | 86 |
| 5. Выводы | 101 |
| Литература | 102 |
| Глава 2. Влияние условий термического разложения и свойств исходных веществ на формирование поверхности окислов | 113 |
| 1. Влияние условий прокаливания на величину поверхности окислов | 114 |
| 1.1. Влияние продолжительности прокаливания и степени разложения исходного соединения на величину поверхности продукта | 115 |
| 1.2. Влияние состава газовой среды при прокаливании на величину поверхности окислов | 118 |
| 1.3. Влияние пористой структуры | 124 |

| | |
|--|------------|
| 1.4. Влияние примесей в оксидах | 126 |
| 1.5. Выводы | 129 |
| 2. Влияние природы и дисперсности исходных веществ на величину поверхности окислов | 130 |
| 2.1. Силикагель | 131 |
| 2.2. Окись алюминия | - |
| 2.3. Окись магния | 141 |
| 2.4. Окись кадмия | 142 |
| 2.5. Закись никеля | 143 |
| 2.6. Окислы железа и титана | 145 |
| 2.7. Термическое разложение оксалатов алюминия, хрома, цинка и марганца | 146 |
| 2.8. Окислы сурьмы | 148 |
| 2.9. Окислы иттрия и лантана | 149 |
| 2.10. Выводы | 150 |
| 3. Формирование поверхности окислов при термическом разложении исходных веществ | - |
| 4. Заключение | 159 |
| Литература | 160 |
| Глава 3. Влияние химического состава на фазовый состав и дисперсность бинарных окисных систем | 165 |
| 1. Химический и фазовый состав бинарных систем | - |
| 1.1. Системы на основе закиси никеля | - |
| 1.2. Бинарные системы на основе окиси алюминия | 182 |
| 1.3. Системы на основе двуокиси кремния | 185 |
| 1.4. Системы на основе окислов сурьмы | 191 |
| 1.5. Фазовый состав бинарных систем | 196 |
| 2. Величина поверхности и дисперсность бинарных окисных систем | 199 |
| 2.1. Системы на основе закиси никеля | 200 |
| 2.2. Системы на основе окиси алюминия | 208 |
| 2.3. Системы на основе двуокиси кремния | 213 |
| 2.4. Системы на основе окислов сурьмы | 215 |
| 2.5. Влияние химического состава на величину поверхности | 217 |
| 3. Заключение | 223 |
| Литература | 226 |
| Глава 4. Строение, классификация и моделирование пористых материалов | 231 |
| 1. Строение дисперсных и пористых материалов | 232 |
| 1.1. Глинистые минералы | - |
| 1.2. Черные и белые сажи, аэросилы | 239 |
| 1.3. Ксерогели различной химической природы | 241 |
| 1.4. Продукты топохимических реакций | 243 |
| 1.5. Другие пористые материалы | 251 |
| 2. Классификация | 254 |
| 3. Моделирование | 256 |
| 3.1. Соотношение между размерами пор и частиц в моделях корпускулярных систем | 258 |
| 3.2. Глобулярная модель корпускулярных пористых тел | 260 |
| 3.3. Другие модели пористых материалов | 266 |

| | |
|---|------------|
| 3.4. Перспективы развития работ по моделированию пористых материалов | 270 |
| Литература | 273 |
| Глава 5. Закономерности формирования и регулирования пористой структуры | 278 |
| 1. Влияние методов приготовления на формирование пористой структуры | 280 |
| 1.1. Влияние условий образования золя и геля на структуру аморфных ксерогелей | — |
| 1.2. Влияние условий осаждения псевдобемита на пористую структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 286 |
| 1.3. Влияние свойств интермиделлярной жидкости | 289 |
| 2. Влияние условий формирования на пористую структуру ксерогелей, получаемых методом формирования дисперсных частиц с помощью связующих | 294 |
| 2.1. Влажность и интенсивность механической обработки | 295 |
| 2.2. Количество и природа связующего | 299 |
| 2.3. Размер частиц исходного материала | 301 |
| 2.4. Механизм формирования структуры пористых тел, получаемых из гелей и их смесей с твердыми частицами | 305 |
| 3. Формирование пористой структуры при термическом разложении исходных веществ | 310 |
| 3.1. Влияние химической природы исходных веществ на формирование пористой структуры окислов | — |
| 3.2. Механизм образования пор в процессе термического разложения исходных веществ при температурах ниже температуры спекания | 313 |
| 4. Изменение пористой структуры окисных катализаторов и носителей при спекании | 316 |
| 4.1. Влияние температуры прокаливания в вакууме и сухом воздухе на пористую структуру | — |
| 4.2. Зависимость пористой структуры от температуры прокаливания в присутствии паров и жидкой воды | 324 |
| 4.3. Влияние солей щелочных металлов на характер изменения пористой структуры | 326 |
| 4.4. Регулирование пористой структуры введением добавок, удаляемых при прокаливании | 328 |
| 4.5. Механизм формирования пористой структуры при прокаливании | 330 |
| 5. Заключение | 333 |
| Литература | 337 |
| Глава 6. Влияние способов приготовления на свойства катализаторов. Выбор оптимального метода | 343 |
| 1. Влияние метода приготовления на химический и фазовый состав катализаторов | 345 |
| 1.1. Однокомпонентные системы | — |
| 1.2. Бинарные системы | 347 |

| | |
|---|-----|
| 2. Влияние метода приготовления на величину поверхности катализаторов | 362 |
| 3. Сравнительная оценка методов приготовления катализаторов | 367 |
| 3.1. Получение однокомпонентных систем | - |
| 3.2. Получение бинарных и более сложных систем | 370 |
| 4. Выводы | 377 |
| Литература | 378 |

**Вера Александровна Дзисько
Анатолий Петрович Карнаухов
Джемма Владимировна Тарасова**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ СИНТЕЗА
ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Ответственный редактор
Владислав Владимирович Поповский**

Редактор Н. В. Свобода
Художественный редактор Т. Ф. Каминина
Художник Е. Ф. Новиков
Технический редактор А. В. Сурганова
Корректоры Л. А. Гуринович, К. И. Сергеева

ИБ № 9728

Сдано в набор 15 апреля 1977 г. Подписано в печать 24 января 1978 г.
МН 01506. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. 12 печ. л.,
20,2 усл. печ. л.+1 вкл. 20 уч.-изд. л. Тираж 1500 экз. Заказ № 517.
Цена 3 р. 40 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Станислав-

Замеченные опечатки

| Страница | Строка | Напечатано | Следует читать |
|----------|--------|---|---|
| 369 | Схема | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">в цикл</div> <div style="text-align: center;"> \uparrow $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{гель SiO}_2$ </div> </div> | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">в цикл</div> <div style="text-align: center;"> \uparrow $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{гель SiO}_2$ </div> </div> |

В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Д. В. Тарасова. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов