

Г. К. БОРЕСКОВ, М. С. БОРИСОВА, В. А. ДЗИСЬКО, А. В. КИСЕЛЕВ,
О. А. ЛИХАЧЕВА и Т. Н. МОРОХОВЕЦ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗНЫХ ТИПОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 11 VIII 1948)

Исследование влияния температуры прокаливания на структуру гидрофильных пористых адсорбентов разных типов тесно связано с вопросом учета структурных особенностей адсорбента, с задачей получения адсорбента наперед заданной структуры и термостойкости.

Имеется ряд работ, посвященных изменению адсорбционных свойств с ростом температуры прокаливания силикагеля (1-5). В последней из них (5) изучались изотермы адсорбции паров воды и вычислялась удельная поверхность. В этих работах, однако, или не производилось детального исследования структуры, или же применялись силикагели лишь одного структурного типа, например, крупнопористые стекловидные образцы.

В настоящей работе* исследованы силикагели трех резко различных структурных типов. Для исследования были взяты три серии различных по структуре силикагелей: серия А — тонкопористые стекловидные силикагели; серия Б — крупно- и однороднопористые стекловидные силикагели; серия В — меловидные силикагели, обладающие смешанной пористостью. Исходные образцы были получены способом, сходным с описанным нами ранее (6). Исходный гель для стекловидных образцов был получен взаимодействием растворов силиката натрия и серной кислоты и промыт водой. Для получения структуры типа А гель далее медленно сушился при комнатной температуре; для получения структуры типа Б промытый гель пропитывался в течение 24 час. 0,02 N раствором аммиака. Меловидный силикагель В был получен осаждением раствора силиката натрия раствором серноокислой меди, осадок был отформован, подсушен, многократно обработан горячей серной кислотой и промыт водой. Содержание нелетучих с H_2F_2 примесей в сухих образцах не превышало 0,12%; остаток состоял преимущественно из окиси железа. Для прокаливания силикагель вместе с термопарой помещался в кварцевой трубке внутри железной болванки в трубчатую печь. Каждая серия состояла из образцов, подвергавшихся прокаливанию в течение 12 час. при различных температурах от 115 до 1000°С. В адсорбционных опытах образцы подвергались предварительной откачке при нагревании до температуры несколько ниже той, при которой они прокаливались**, после чего снимались изотермы

* Работа проводилась комплексно в Физико-химическом институте им. Карпова (приготовление образцов) и в Московском государственном университете (адсорбционные исследования). В работе принимали участие О. М. Джигит, Н. Н. Микос и В. С. Чесалова.

** Но не выше 400°.

адсорбции и десорбции паров метилового спирта описанным ранее (7) способом. Таким образом было получено более 35 изотерм адсорбции и десорбции. Во многих случаях изотермы снимались дважды, а иногда и трижды для того, чтобы убедиться в их воспроизводимости.

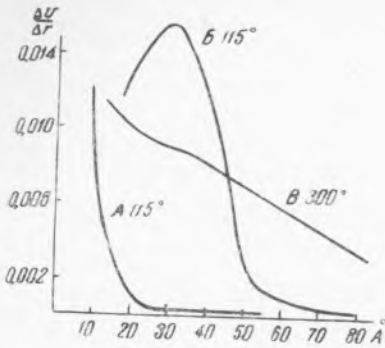


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов для силикагелей серий А, Б и В

Различие структур силикагелей видно из рис. 1, на котором сопоставлены кривые распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов для образцов всех трех исследованных серий.

На рис. 2, А дана изотерма адсорбции силикагеля серии А, прокаленного при 300° С. Изотерма имеет типичную для тонкопористых адсорбентов форму: крутой начальный подъем, слабо выраженный гистерезис (незначительная роль капиллярной конденсации) и практическое постоянство адсорбции в области высоких относительных давлений.

Для сопоставления образцов этой серии на рис. 3, А приведены, в зависимости от температуры прокаливания, объемы жидкого метилового спирта, поглощенные при низком относительном давлении ($P/P_s = 0,2$, кривая 1) и при насыщении ($P/P_s = 1$, кривая 2). Из рисунка видно,

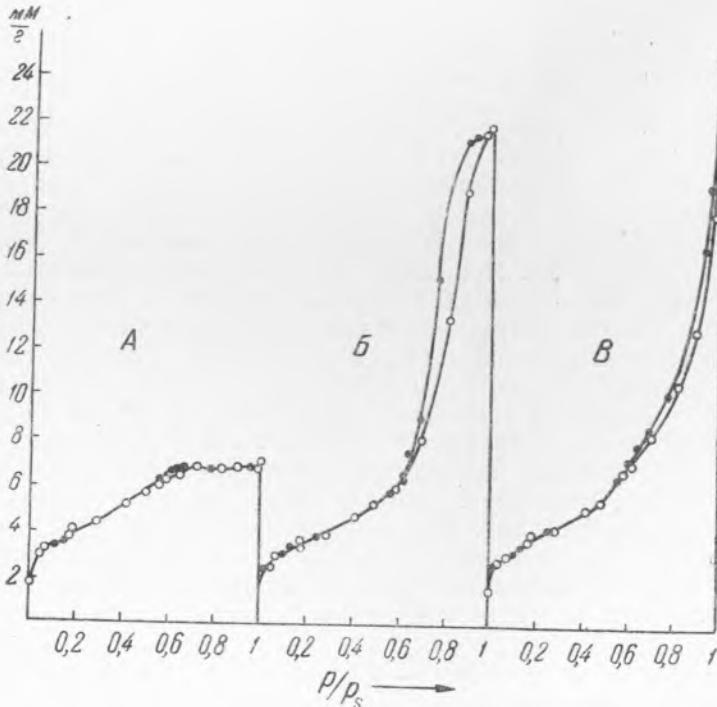


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах силикагелей, прокаленных при 300°, для серий А, Б и В

что исследованные образцы обладают сравнительно высокой адсорбционной способностью по отношению к парам при низких относительных давлениях (поглощаемый при $P/P_s = 0,2$ объем жидкого спирта составляет около 55% от общего объема пор, заполняемого

при $P/P_s = 1$). При повышении температуры до $300\text{--}350^\circ\text{C}$ пористость силикагеля этого типа немного возрастает (вероятно, за счет удаления воды из тонких пор и освобождения в них новых мест для адсорбции), но затем объем его пор начинает быстро уменьшаться, и при 800°C силикагель частично превращается в кварцевое стекло.

Результаты измерений с одним из образцов второй серии (серия Б — однородно- и широкопористый силикагель, прокаленный при 300° , даны на рис. 2, Б. Вид изотермы характерен для данного структурного типа силикагеля. Высокий подъем в области больших относительных давлений, большая петля гистерезиса указывают на наличие широких открытых пор. На рис. 3, Б для образцов серии Б, так же как и на рис. 3, А для серии А, сопоставлена зависимость от температуры прокаливания объемов жидкого метилового спирта, адсорбированных при $P/P_s = 0,2$ и при $P/P_s = 1$. В результате адсорбции при $P/P_s = 0,2$ заполняется в этом случае лишь около $15\text{--}25\%$ общего объема пор, заполняемого при $P/P_s = 1$. Из рис. 3, Б видно, что однородно- и широкопористый стекловидный силикагель является более стабильным по отношению к температуре прокаливания, чем тонкопористый*.

Третья серия образцов (серия В — меловидный силикагель) характеризуется наличием пор самых разнообразных размеров. На рис. 2, В дан пример изотермы адсорбции для силикагеля этого типа, прокаленного при 300° . Вид изотермы указывает на размытый характер распределения объема пор по размерам (см. рис. 1). С увеличением температуры прокаливания изотермы ложатся ниже, но уменьшение пористости происходит гораздо медленнее, чем у стекловидных силикагелей. Даже при температуре 1000°C этот силикагель сохраняет сравнительно большую удельную поверхность, около $150\text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 3, В сопоставлена зависимость от температуры прокаливания объемов жидкого метилового спирта, поглощенных при $P/P_s = 0,2$ и при $P/P_s = 0,9$ (изотермы для адсорбентов этого типа асимптотически приближаются к оси $P/P_s = 1$, что мешает точному определению адсорбции при насыщении). Обе кривые указывают на постепенное медленное уменьшение объема пор.

На рис. 4 сопоставлены результаты оценки удельной поверхности по методу Брунауэра, Эмметта и Тэллера⁽⁸⁾ в зависимости от температуры прокаливания для образцов стекловидного силикагеля второго структурного типа (серии Б и серии Миллигена и Рэчфорда) и для меловидных образцов (серия В). В первом случае удельная поверхность быстро падает в интервале температур от 500 до 900° . В случае же меловидного силикагеля со смешанной пористостью удельная поверх-

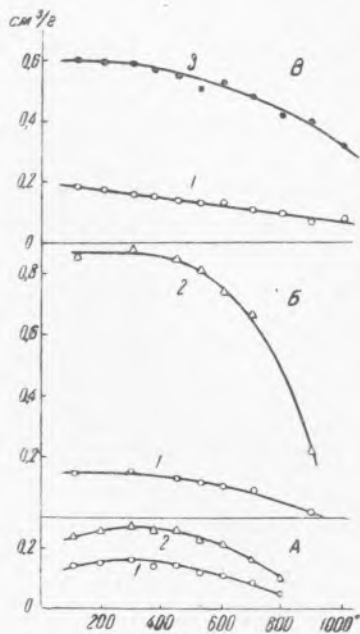


Рис. 3. Зависимость адсорбированного объема жидкого метилового спирта от температуры прокаливания для силикагелей серии А, В и В при $P/P_s = 0,2$ (1), при насыщении — для серий А и Б (2) и при $P/P_s = 0,9$ для серии В (3)

* Результаты для этой серии образцов близки к полученным Миллигеном и Рэчфордом⁽⁸⁾ для образцов аналогичной структуры.

ность плавно уменьшается на всем интервале*. Наличие высокоразвитой сети макропор предохраняет структуру этого силикагеля от полного спекания даже при 1000° С.

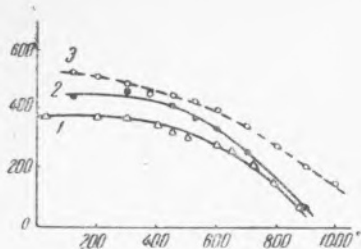


Рис. 4. Зависимость величины удельной поверхности (в м²/г) от температуры прокаливания крупнопористых стекловидных силикагелей (серия Миллигена и Рэчфорда — кривая 1 и серия Б — кривая 2) и меловидного силикагеля со смешанной пористостью (серия В — кривая 3)

Таким образом адсорбционные свойства силикагелей различных структурных типов по мере увеличения температуры их прокаливания изменяются различно. Наименее термостойким является тонкопористый, стекловидный силикагель, а наиболее термостойким — меловидный

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Б. В. Ильину за предоставление возможности произвести адсорбционные исследования в его лаборатории.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VIII 1948

и
Физико-химический институт им. Карпова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Patrick, J. C. W. Fraser and R. Rush, J. Phys. Chem., **31**, 1511 (1937). ² F. E. Bartell and E. G. Almy, J. Phys. Chem., **36**, 475 (1932). ³ А. В. Киселев, Коллоидн. журн., **2**, 17 (1936). ⁴ А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова и Н. А. Штоквиш, ЖФХ, **19**, 23 (1945). ⁵ О. А. Milligan and H. N. Rachford, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 333 (1947). ⁶ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ЖФХ, **22**, 603 (1948). ⁷ А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, ЖФХ, **21**, 1223 (1947). ⁸ S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938). ⁹ А. В. Киселев и Н. Н. Микос, ЖФХ, **22**, № 9, (1948).

* Благодаря наличию тонких пор в адсорбентах этого структурного типа приводимые величины удельной поверхности имеют лишь относительное значение (*).