

УДК 661.183.7

О.І. Косенко, к.х.н., доц.  
А.Д. Кустовська, к.х.н., доц.

## ГІДРОТЕРМАЛЬНЕ МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУРИ СИЛІКАГЕЛІВ

*Досліджено гідротермальне модифікування силікагелів різної пористої структури. Показано можливість отримання макропористих кремнеземних матеріалів, які можуть застосовуватися як носії в каталітичних процесах нафтопереробки та нафтохімії. Отримані результати пояснені особливостями масоперенесення в порах різного розміру.*

*Hydrothermal modification of silica gels of various porous structure was investigated. The opportunity of synthesis of macroporous silica materials that can be used as blank substrate in the catalytic processes of petroleum refining and petrochemistry was shown. The results obtained were explained by peculiarity of mass transfer in the pores of various size.*

**адсорбційний об'єм пор, гідротермальне модифікування, діаметр пор, каталітичний процес, носій, питома поверхня, пориста структура, силікагель**

### Постановка проблеми

Аналіз сучасного стану світової енергетики свідчить, що попит на моторні палива, який постійно зростає, потребує подальших досліджень переробки нафти, розроблення нових технологічних процесів переробки вторинних видів сировини (тяжких вакуумних дистилатів, залишкових фракцій), підвищення якості моторних палив.

Всі основні технологічні процеси переробки нафти (процеси крекінгу, риформінгу, гідрогенізації) є каталітичними з великою кількістю різних реакцій – реакції розриву вуглець – вуглецевого ланцюга, перерозподілу водню, ізомеризації, полімеризації олефінів, розриву та перегрупування вуглеводневих кілець, циклізації, ароматизації, конденсації, дегідрування, переміщення подвійного зв'язку і перебудови вуглецевого каркаса олефінів та ін. [1].

Для кожного каталітичного процесу потрібні свої каталізатори і свої носії каталітично активних речовин. Головні вимоги, які висуваються до носіїв – це певна пориста структура (значення питомої поверхні, об'єм та розмір пор) і хімія поверхні (кислотно-основні властивості активних центрів). Створення пористих матеріалів різної структури є одним із кроків до розширення спектра каталітичних процесів у нафтопереробці і збільшення їх ефективності.

### Теоретичні відомості

У промислових каталітичних процесах найбільш поширеними є адсорбційні каталізатори, які являють собою пористий матеріал (носій), на поверхню якого нанесено каталітично активну речовину [2].

З-поміж носіїв каталізаторів одним із найпоширеніших є силікагель завдяки його економічності і великим можливостям регулювання пористої структури. Пористу структуру силікагелю можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними методами оброблення готового гідрогелю або ксерогелю.

Геометричному модифікуванню силікагелів присвячено ряд робіт [3–5]. Проте дані досліджень важко порівнювати, а іноді вони суперечливі через неідентичність умов отримання та модифікування силікагелів. З відомих методів геометричного модифікування кремнеземних адсорбентів – термічного, термопарового і гідротермального – найефективнішим є метод гідротермальної обробки, оскільки він дає змогу змінювати текстуру кремнеземних адсорбентів у більш м'яких умовах і в більш широких межах.

**Мета** цієї роботи – дослідження гідротермального модифікування силікагелів різної пористої структури, з'ясування механізму перебудови каркаса силікаксерогелю в гідротермальних умовах і розроблення методу отримання макропористих кремнеземних носіїв з питомою поверхнею, меншою за 40 м<sup>2</sup>/г, які можуть бути застосовані в каталітичних реакціях процесів нафтопереробки і нафтохімії.

### Експериментальна частина

Об'єктами дослідження у цій роботі були крупнопористий силікагель (СГ-К) та мікропористий (СГ-М), котрі були синтезовані з рідкого скла та сірчаної кислоти та мали однаковий хімічний склад, але різну пористу структуру, параметри якої подано в таблиці.

## Вплив умов гідротермальної обробки на структуру силікагелю

Умови ГТО	Силікагель крупнопористий (СГ-К)								
$T, K$	$t, \text{год}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$V_S, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$d, \text{Å}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$V_S, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$d, \text{Å}$
Вихідний СГ		290	0,85	0,82	115	660	0,37	0,37	22
373	3	150	0,58	0,83	220	630	0,38	0,38	24
	6	130	0,46	0,83	250	650	0,40	0,35	22
	12	103	0,31	0,84	325	600	0,36	0,37	24
	24	97	0,33	0,84	345	610	0,38	0,35	22
423	3	80	0,23	0,86	420	520	0,34	0,32	24
	6	65	0,19	0,84	510	460	0,32	0,31	26
	12	49	0,17	0,84	685	430	0,33	0,32	30
	24	35	0,12	0,84	960	370	0,30	0,32	34
473	3	34	0,13	0,82	965	340	0,35	0,33	38
	6	35	0,14	0,81	925	310	0,33	0,33	42
	12	29	0,14	0,85	1170	190	0,31	0,32	68
	24	23	0,14	0,83	1445	150	0,30	0,33	88
523	3	20	0,10	0,83	1660	100	0,29	0,25	100
	6	20	0,10	0,83	1660	70	0,25	0,27	154
	24	–	–	–	–	56	0,18	0,24	171
573	3	15	0,13	0,83	2215	62	0,21	0,26	168
	6	9	0,10	0,86	3820	69	0,17	0,27	157
	24	–	–	–	–	37	0,07	0,29	314

Гідротермальну обробку силікагелів (ГТО) проводили в автоклаві протягом 3–24 годин в інтервалі температур 373–573 К під тиском, що відповідає тиску насиченої водяної пари. Питомі поверхні силікагелів  $S$ , граничний сорбційний об'єм пор  $V_S$  і діаметр пор  $d$  розраховували із ізотерм адсорбції метанолу за методом БЕТ, сумарний об'єм пор  $V_{\Sigma}$  визначали методом просочування [6; 7]. Ізотерми адсорбції-десорбції парів метанолу зображено на рис. 1 на крупнопористому і мікропористому силікагелях (вихідних та гідротермально оброблених за різних температур протягом 3 год).

З рис. 1, *a* видно, що зі зростанням температури оброблення крупнопористого силікагелю зменшується заповнення в ділянці мономолекулярного шару, тобто зменшується питома поверхня, сорбційний об'єм пор, зникають петлі гістерезису і зсув підйому ізотерми в ділянку високих відносних тисків, що свідчить про формування широкопористої структури силікагелю.

Аналогічна тенденція спостерігається і під час обробки мікропористого силікагелю (рис. 1, *б*) – зі зростанням температури обробки зменшується адсорбція під дією малих і середніх відносних тисків пари, зсув петлі гістерезису в ділянку більших відносних тисків, що свідчить про зменшення питомої поверхні і зростання діаметра пор.

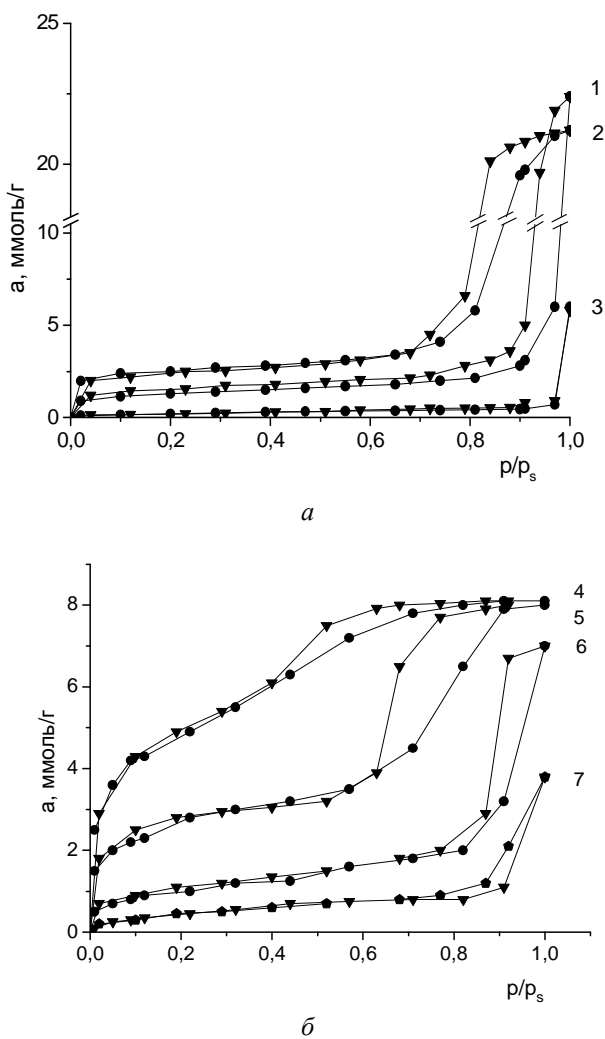


Рис. 1. Ізотерми адсорбції (●) і десорбції (▼) метанолу на силікагелях:  
 а – значення сорбції (десорбції);  
 $p/p_s$  – відносний тиск пари метанолу;  
 а – вихідний силікагель крупнопористий (2) і гідротермально оброблений протягом 3 год за температури: 1 – 373 К; 3 – 523 К;  
 б – вихідний силікагель мікропористий (4) і гідротермально оброблений протягом 3 год за температури: 5 – 473 К; 6 – 523 К; 7 – 573 К;

Параметри пористої структури силікагелів залежно від умов гідротермальної обробки наведено в таблиці. Аналіз даних таблиці показує, що загальними закономірностями у зміні текстури силікасерогелю під час гідротермальної обробки є зменшення питомої поверхні й сорбційного об'єму пор, а також збільшення діаметра пор зі збереженням сумарного об'єму пор, однак мікропористий силікагель більш стійкий до гідротермального модифікування, ніж крупнопористий:

обробка за температури 373 К не викликає змін у текстурі мікропористого силікагелю на відміну від крупнопористого.

Ще більш виразно різницю стійкості структури мікропористого і крупнопористого силікагелів видно на рис. 2, де подано залежність відносного зменшення поверхні  $w$  від часу обробки за різних температур: так, якщо температура становить 373 К і час гідротермальної обробки 24 години, значення  $w = 7,5\%$  для СГ-М і 66,5% для СГ-К.

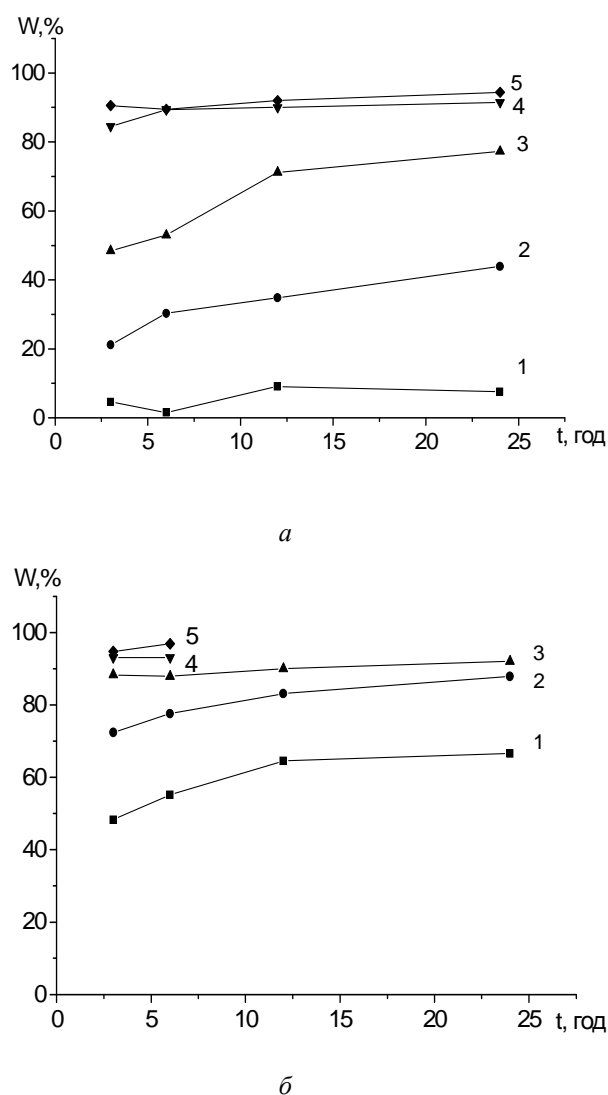


Рис. 2. Залежність відносного зменшення поверхні  $w$  крупнопористого силікагелю СГ-К (а) і мікропористого силікагелю СГ-М (б) від часу ГТО (у годинах) за різних температур:  
 1 – 373 К;  
 2 – 423 К;  
 3 – 473 К;  
 4 – 523 К;  
 5 – 573 К

Отримані результати гідротермального модифікування силікасерогелів можна пояснити на основі глобулярної моделі будови кремнеземних сорбентів і механізмів процесів, що відбуваються у процесі їх старіння [4; 8]. Згідно з цими уявленнями, силікагель має глобулярну будову і є системою нерівноважною, яка має великий запас вільної енергії. Прагнення цієї системи до рівноваги обумовлює збільшення глобул, яке відбувається у процесі старіння силікагелю, а також гідротермальної обробки, причому в умовах ГТО процес укрупнення глобул багатократно прискорюється завдяки високим температурам та наявності вологи. Відбувається збільшення глобул у результаті процесів поверхневої самодифузії і розчинення-осадження кремнезему. Механізм цих процесів обумовлений залежністю хімічного потенціалу від кривизни поверхні, що описується формулою

$$\mu_r = \mu_0 + 2\sigma V/r,$$

де

$\mu_r$  – хімічний потенціал поверхні з радіусом  $r$ ;

$\mu_0$  – хімічний потенціал плоскої поверхні;

$\sigma$  – питома вільна поверхнева енергія;

$V$  – мольний об'єм речовини.

Оскільки найбільший хімічний потенціал і розчинність мають ділянки з найбільшою кривизною, тобто з найменшим радіусом, то відбувається розчинення дрібних часток каркаса силікагелю, перенесення кремнезему через рідку фазу та осаження його в місцях з меншою та від'ємною кривизною поверхні (на поверхні більших часток і в місцях їх контактів). У результаті зменшується кількість часток в одиниці маси речовини і збільшується їх розмір, що спричиняє зменшення поверхні силікагелю.

Причина зменшення сорбційного об'єму пор, що спостерігається під час гідротермальної обробки, полягає в утворенні макропор, розміри яких виключають можливість їх об'ємного заповнення.

Також під час гідротермальної обробки дрібнопористого силікагелю відбувається зменшення сумарного об'єму пор. Пояснити це можна тим, що поряд із процесами розчинення-осадження у дрібнопористих силікагелях вже за низьких температур (до 673 К) помітну роль може відіграти процес в'язкої течії (спікання), який викликає усадку скелета силікагелю. Сумарний об'єм пор крупнопористих силікагелів під час обробки залишається майже незмінним.

На підставі отриманих у роботі даних було розраховано енергію активації процесу скорочення поверхні силікагелю, яка становить близько 40 кДж/моль для крупнопористого силікагелю і близько 50 кДж/моль для мікропористого силікагелю. Таке значення енергії активації свідчить про те, що процес гідротермального старіння силікагелю є хімічним і його швидкість лімітується не дифузійними процесами масоперенесення в рідкій фазі, енергія активації яких не перевищує зазвичай 20 кДж/моль, а швидкістю процесів розчинення кремнезему та поверхневої самодифузії.

### Висновки

Експериментальні дані, отримані в роботі, показують, що за умови однакового хімічного складу більш придатним до геометричного модифікування пористої структури в гідротермальних умовах є крупнопористий силікасерогель, обробка якого вже за низьких температур (423 К) спричиняє суттєві зміни його структури і дає змогу отримати широкопористі носії каталітично активних речовин. Вирішальну роль у гідротермальному модифікуванні силікагелю відіграють процеси поверхневої самодифузії і розчинення-осадження кремнезему.

### Література

1. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. *Нефедов Б.К.* Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Б.К. Нефедов., Е.Д. Радченко, Р.Р. Алиев. – М.: Химия, 1992. – 266 с.
3. *Старение* силикагеля, диоксидов титана, циркония и олова / Чертов В.М., В.В. Цырина, Н.Т. Окопная // Укр. хим. журн. – 1985. – № 6, 51. – С. 613–614.
4. *Чертов В.М.* Некоторые особенности гидротермального старения силикагеля / В.М. Чертов, В.В. Цырина // Колл. журн. – 1985. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 922–926.
5. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И.Е. Неймарк. – К.: Наук. думка, 1982. – 104 с.
6. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
7. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
8. *Шабанова Н.А.* Процесс перехода золя в гель и ксерогель в коллоидном кремнеземе / Н.А. Шабанова, Н.В. Труханова // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51, Вып. 6. – С. 1157–1163.