7. Gang, L. Esterifications of carboxylic acid and alcohols catalyzed by $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ under solvent-free condition [Текст] / Li Gang, Pang Wenhui // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51(4). – С. 583-589.
8. Sun, H.-B. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: An efficient, cheap and reusable catalyst for the esterification of acrylic acid and other carboxylic acids with equimolar amounts of alcohols [Текст] / Hong-Bin Sun, Ruimao Hua, Yingwu Yin // Molecules. – 2006. – №11. – С. 263-271.
9. Cardoso, A.L. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by $SnCl_2$: a kinetic investigation [Текст] / Abiney L. Cardoso, Soraia Cristina Gonzaga Neves, Marcio J. da Silva // Energies. – 2008. – №1. – P. 79-92.
10. Дзіняк, М.Б. Одержання бутил- і амілацетатів у присутності солей перфтор (4-метил-3,6-діоксаоктан)сульфонатної кислоти [Текст] /М.Б. Дзіняк, С.Р. Мельник, В.Л. Старчевський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011– №700. – С. 173-175.
11. Jie, M. Esterification of chloroacetic acid and alcohols catalyzed by cupric p-toluenesulfonate [Текст] / Ma Jie, Jiang Heng, Gong Hong, Wang Rui // Bulletin of science and technology. – 2005. – V.21(2). – С. 123-128.

Отримані спільноосаджені нікельсилікагелі з різним співвідношенням $NiO : SiO_2$ та досліжено закономірності термічного та гідротермального модифікування їх пористої структури та фазового складу. Виявлені закономірності пояснені спільною дією процесів масопереносу і фазових перетворень, а також взаємним впливом компонентів на ці процеси

Ключові слова: нікельсилікагель, пориста структура, гідротермальне модифікування, термообробка, фазові перетворення

Получены соосажденные никельсиликагели с разным соотношением $NiO : SiO_2$ и исследованы закономерности термического и гидротермального модифицирования их пористой структуры и фазового состава. Выявленные закономерности объяснены совместным действием процессов массопереноса и фазовых превращений, а также взаимным влиянием компонентов на эти процессы

Ключевые слова: никельсиликагель, пористая структура, гидротермальное модифицирование, термообработка, фазовые превращения

УДК 661.183.7

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НІКЕЛЬСИЛІКАГЕЛІВ В УМОВАХ ТЕРМО- ТА ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ

О. І. Косенко
Кандидат хімічних наук, доцент*
E-mail: kosenko.olena@mail.ru
А. Д. Кустовська
Кандидат хімічних наук, доцент*
E-mail: akust@bigmir.net
*Кафедра хімії і хімічної технології
Національний авіаційний університет
пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

1. Вступ

В сучасній хімічній промисловості постійно розширюється спектр каталітичних процесів, що викликає потребу в різних за пористою структурою та хімією поверхні каталізаторах і їх носіях [1]. В зв'язку з цим актуальною задачею адсорбції і каталізу є створення пористих високодисперсних матеріалів з заданими складом та властивостями, пошук шляхів регулювання параметрів їх пористої структури, фазового та хімічного складу, що визначають можливість їх використання в якості високоефективних і селективних сорбентів, іонообмінних матеріалів і носіїв каталітично-активних речовин.

Перспективними матеріалами для вирішення цих задач є бінарні оксидно-гідроксидні системи на основі силікагелю, в яких завдяки взаємному впливу компонентів розкриваються можливості як для регулювання пористої структури, так і надання їй необхідних кислотно-основних властивостей [2].

2. Аналіз досліджень та публікацій

Науковий інтерес до бінарних оксидно-гідроксидних систем на основі силікагелю пояснюється тим, що, з одного боку, силікагель є одним із найбільш поширених носіїв каталізаторів завдяки його економічності, інертності і великим можливостям регулювання пористої структури, а з іншого – присутність другого компонента може впливати не тільки на пористу структуру, але й на фазовий склад та кислотно-основні властивості поверхні кремнезему.

Відомо чимало робіт, присвячених синтезу бінарних кремнійвмісних пористих матеріалів, до складу яких разом з оксидом кремнію входять оксиди алюмінію, заліза, титану, цирконію, олова, магнію, хрому та інших металів [3 – 5]. В цих роботах основна увага приділяється знаходженню умов синтезу подвійних систем, залежності пористої структури від складу та зміні структури під впливом певних факторів.

© О. І. Косенко, А. Д. Кустовська, 2013

Пористу структуру сорбентів можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними методами обробки готового гідрогелю або ксерогелю. Найбільш ефективними методами модифікування структури є гідротермальний та термічний [6]. Їх вплив на формування структури повніше вивчений для силікагелю [7, 8]. На відміну від силікагелю при термічній або гідротермальній обробці оксидів металів можливі процеси кристалізації, які призводять не тільки до специфічного характеру змін пористої структури, але й фазового складу, дисперсності та кислотно-основних властивостей поверхні бінарних спільноосаджених систем, що є важливим при їх використанні в каталітичних процесах. Цим пояснюється інтерес до комплексних досліджень впливу термічного і гідротермального модифікування на бінарні оксидні системи.

3. Постановка завдання

Метою роботи є розробка умов синтезу спільноосаджених нікельсилікагелів з різним співвідношенням NiO : SiO_2 та вивчення впливу термічного і гідротермального модифікування синтезованих гідрогелів і ксерогелів на їх пористу структуру та фазовий склад для виявлення закономірностей синтезу цих систем з наперед заданими параметрами.

4. Експериментальні дані та їх обговорення

Вихідні зразки спільноосаджених нікельсилікагелів були отримані додаванням 1М розчину Na_2SiO_3 до 1М розчину $Ni(NO_3)_2$ при інтенсивному перемішуванні до значення pH=10. Вибір pH визначався з урахуванням повноти осадження металу (у вигляді гідроксиду) та умовами осадження кремнезему (SiO_2) у вигляді щільного осаду. Для досягнення потрібного pH до розчину солі додавали розчин HNO_3 а до розчину силікату натрію – розчин NaOH в потрібних співвідношеннях. Отримані осади промивали дистильованою водою до відсутності якісної реакції на нітрат-іон (з дифеніламіном). Осад віджимали на фільтрі і отримували вологу пасту (гідрогель), після сушки якого при кімнатній температурі отримували ксерогель. Хімічний склад зразків визначали методом вагового аналізу SiO_2. За цією методикою були синтезовані зразки нікельсилікагелів з вмістом NiO 11, 30, 51, 84 % мас.

Гідротермальну обробку (ГТО) зразків проводили в стальних автоклавах з тефлоновими вкладишами при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин. В автоклав додавали дистильовану воду в кількості, необхідній для отримання тиску насичених парів при даній температурі (373 К – 1 атм, 473 К – 15 атм, 573 К – 85 атм, 673 К ~ 200 атм).

Параметри пористої структури зразків – питома поверхня (S), граничний сорбційний об'єм пор (V_S) і діаметр пор (d) - розраховувались із ізотерм адсорбції метанолу за методом БЕТ, сумарний об'єм пор (V_Σ) визначався методом просочування [9,10].

Результати впливу ГТО на пористість гідрогелів та ксерогелів з різним співвідношенням NiO : SiO_2 представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив умов ГТО на пористу структуру нікельсилікагелів

NiO, % мас.	T, K	ГТО (ксерогель)				ГТО (гідрогель)			
		S, $м^2/г$	V_S, $см^3/г$	V_Σ, $см^3/г$	d, Å	S, $м^2/г$	V_S, $см^3/г$	V_Σ, $см^3/г$	d, Å
11	Вихідний	457	0,72	0,87	76	457	0,72	0,87	76
	373	263	0,55	0,88	134	253	1,02	1,41	223
	473	173	0,68	0,93	215	156	0,68	2,32	595
	573	127	0,10	0,84	265	171	0,40	1,31	306
	673	34	0,36	0,67	788	-	-	-	-
30	Вихідний	528	0,76	0,93	70	528	0,76	0,93	70
	373	503	0,72	0,95	76	325	0,63	0,84	103
	473	363	0,64	0,88	97	428	0,44	0,57	54
	573	233	0,40	0,62	106	228	0,36	0,55	96
	673	50	0,50	0,55	440	59	0,16	0,16	108
51	Вихідний	458	0,28	0,44	38	458	0,28	0,44	38
	373	560	0,33	0,52	37	559	0,26	-	-
	473	511	0,45	0,57	45	486	0,41	-	-
	573	407	0,49	0,59	58	298	0,47	-	-
	673	94	0,50	0,52	221	-	-	-	-
84	Вихідний	191	0,11	0,11	23	191	0,11	0,11	23
	373	417	0,19	0,20	19	319	0,18	0,17	21
	473	420	0,25	0,32	30	223	0,24	0,27	48
	573	176	0,34	0,34	77	58	0,23	0,83	572
	673	155	0,31	0,31	80	44	0,35	0,45	409
100	Вихідний	99	0,21	0,22	89				
	373	126	0,28	0,25	79				
	473	117	0,31	0,32	109				
	573	28	0,33	0,30	429				
	673	21	0,20	-	-				

Аналіз даних таблиці показує, що для вихідних зразків залежність величини питомої поверхні, граничного сорбційного і сумарного об'єму пор від вмісту нікелю має екстремальний характер: найбільшу величину S, V_S і V_Σ має вихідний нікельсилікагель з вмістом NiO 30%. З подальшим ростом вмісту нікелю всі параметри пористої структури монотонно зменшуються.

В результаті ГТО при збільшенні температури обробки спостерігаються неоднакові тенденції в зміні параметрів пористої структури зразків з різним вмістом NiO, а також відмінності в результатах модифікування ксерогелів і гідрогелів. Так, для ксерогелів з вмістом NiO 11 і 30 % величини питомої поверхні, граничного сорбційного і сумарного об'єму пор зменшуються, а для ксерогелів з вмістом NiO 51 і 84 % зміна величини питомої поверхні має екстремальний характер з максимумом при температурах обробки 373 і 473 К; величини граничного сорбційного і сумарного об'єму пор зменшуються для ксерогелів з вмістом NiO 11 і 30 % і збільшуються для ксерогелів з вмістом NiO 51 і 84 %. При ГТО гідрогелів при збільшенні температури величина питомої поверхні зменшується для зразків з вмістом NiO 11 і 30 % і має екстремальний характер з максимумом при температурі обробки 373 К для гідрогелів з вмістом NiO 51 і 84 %; величини сорбційного і сумарного об'єму пор мають екстремальний характер (з максимумом при 373 К) для зразка з вмістом NiO

11 %, зменшуються для зразка з вмістом NiO 30 % і збільшуються для зразків з вмістом NiO 51 і 84 %. Діаметр пор для всіх зразків збільшується при підвищенні температури обробки.

Термічну обробку (ТО) нікельсилікагелів (ксерогелів) проводили в термостаті при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин. Результати представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив умов ТО на пористу структуру нікельсилікагелів

NiO, % мас.	Т, К	S, $м^2/г$	V_S, $см^3/г$	V_Σ, $см^3/г$	d, Å
11	Вихідний	457	0,72	0,87	76
	373	418	0,49	0,89	85
	473	369	0,52	0,84	91
	573	318	0,48	0,85	107
	673	287	0,79	0,75	105
30	Вихідний	528	0,76	0,93	70
	373	483	0,87	0,89	74
	473	455	0,79	0,87	76
	573	421	0,80	0,82	78
	673	403	0,77	0,78	77
51	Вихідний	458	0,28	0,44	38
	373	438	0,25	0,38	35
	473	393	0.23	0,27	27
	573	409	0,23	0,27	26
	673	339	0,20	0,21	25
84	Вихідний	191	0,11	0,11	23
	373	80	0,05	0,07	35
	473	25	0,02	0,05	80
	573	209	0,14	0,13	25
	673	183	0,16	0,16	35
100	Вихідний	99	0,21	0,22	89
	373	93	0,22	0,22	95
	473	94	0,22	0,22	94
	573	128	0,29	0,26	81
	673	47	0,23	0,21	179

Як видно з таблиці, зі збільшенням температури ТО для всіх зразків відбувається монотонне зменшення величини питомої поверхні, а також невелике зменшення граничного сорбційного і сумарного об'єму пор. Особливості спостерігаються для зразка з вмістом NiO 84 %: для нього зміни величини питомої поверхні, граничного сорбційного і сумарного об'єму пор мають екстремальний характер з мінімумом при температурі обробки 373 і 473 К, а при температурі 573 К відбувається термічна активація, яка супроводжується суттєвим збільшенням S, V_S і V_Σ.

Порівняння результатів ГТО і ТО нікельсилікагелів (табл. 1, 2) свідчить про те, що в плані регулювання пористої структури гідротермальна обробка є більш ефективною, ніж термічна: так, при ГТО величина питомої поверхні зменшується в 5-10 разів, а при ТО – в 1,5-2 рази, об'єм пор також більш суттєво змінюється при гідротермальній обробці.

Було досліджено вплив температури попередньої термообробки на модифікування пористої структури нікельсилікагелів в умовах ГТО: спочатку проводили ТО зразків при температурах 373, 473, 573 та 673 К протягом 6 годин, а потім їх ГТО. З отриманих результатів можна зробити наступні висновки: попередня термічна обробка не перешкоджає регулюванню їх текстури в умовах ГТО в тих самих межах, що і для зразків, висушених при кімнатній температурі; характер змін пористої структури визначається співвідношенням компонентів в системі; домінуючим фактором регулювання текстури є температура ГТО.

Для пояснення змін, які відбуваються при ТО і ГТО нікельсилікагелів, недостатньо враховувати лише процеси розчинення-осадження колоїдних часток та поверхневої дифузії, адже в гідротермальних умовах можуть відбуватися фазові перетворення як чистих компонентів, так і нових сполук, що утворюються при ГТО. Тому в роботі проведено дослідження фазового складу нікельсилікагелів з різним співвідношенням компонентів методом рентгено-фазового аналізу (РФА). Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням мідного Kα випромінювання та Ni фільтра. Результати представлені в табл. 3.

Дані РФА показують, що для граничних складів нікельсилікагелів (11 і 84 % NiO) фазовий склад визначається процесами кристалізації, характерними для домінуючої компоненти. Так вихідний зразок нікельсилікагелю з вмістом NiO 11% є рентгеноаморфним SiO_2, зі збільшенням температури ГТО відбувається кристалізація α-кристобаліта (473 К), α-кварцу (573 К) і хімічної сполуки $Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (нікель тейл), а зразок нікельсилікагелю з вмістом NiO 84 % являє собою кристалічні оксиди нікелю різного складу, в яких зі збільшенням температури ГТО відбуваються процеси дегідроксилування і кристалізації суміші силікатів нікель монтморилоніту ($NiSiO{\cdot}H_2O$) і пекораіту ($Ni_6Si_4O_{10}(OH)_8$). В зразках середніх складів (30 і 51 % NiO) кристалічна фаза силікату нікелю (нікель монтморилоніт) з'являється вже на стадії сумісного осадження оксидів. Починаючи з температури ГТО 573 К в цих системах кристалізуються також нікель тейл, нікель антигорит ($Ni_3Si_2O_5(OH)_4$) та α-кварц.

Дані РФА допомагають пояснити результати адсорбційно-структурних досліджень і свідчать про те, що процеси кристалізації є одним з основних факторів, що визначають шляхи гідротермального модифікування нікельсилікагелів.

На підставі проведених в роботі досліджень отримані результати можна пояснити як процесами масопереносу, що відбуваються в колоїдних системах при ГТО, так і процесами фазових перетворень та узагальнити у наступному вигляді. При сумісному осадженні колоїдних часток кремнезему і гідроксиду нікелю відбувається взаємна коагуляція часток, адсорбція силікагелю на поверхні часток гідроксиду нікелю, що перешкоджає кристалізації і росту кристалів нікельвмісної фази [4]. Це пояснює утворення більш розвинутої пористої структури нікельсилікагелів порівняно з чистим нікельгелем (табл.1,2). Нікельсилікагелі в ділянці складів до 51 % NiO являють собою пористі погано викристалізовані складні силікати нікелю з відносно великою величиною питомої поверхні (~500 $м^2/г$), характер зміни якої визначається переважно процесами розчинення-осадження та поверхневої дифузії. Процеси кристалізації чинять переважний вплив на характер змін пористої структури нікельсилікагелів в ділянці

складів з великим вмістом нікелю (84-100 % NiO), де основним результатом модифікування є процеси кристалізації і дегідратації гідроксиду нікелю $Ni(OH)_2$. При цьому ступінь дисперсності кристалічних оксидно-гідроксидних нікельвмісних фаз визначається присутністю кремнеземвмісної компоненти, яка суттєво уповільнює як процес дегідратації нікель гідроксиду, так і зростання кристалітів NiO та $Ni(OH)_2$.

Таблиця 3

Вплив умов ГТО на фазовий склад нікельсилікагелів

Т, К	NiO, 11 % мас.	NiO, 30 % мас.	NiO, 51 % мас.	NiO, 84 % мас.	NiO, 100 % мас.
ГТО (ксерогель)					
Вихідний	аморфний	нікель монтмори-лоніт	нікель монтмори-лоніт	нікель гідроксид	нікель гідроксид
373	аморфний	нікель монтмори-лоніт	нікель монтмори-лоніт	нікель гідроксид	нікель гідроксид
473	α-кристобаліт	нікель монтмори-лоніт	нікель монтмори-лоніт	нікель монтмори-лоніт + пекораіт + нікель гідроксид	нікель гідроксид
573	α-кварц	нікель монтмори-лоніт + нікель тейл	нікель антигорит + нікель монтмори-лоніт	пекораіт + нікель оксид + нікель гідроксид	нікель гідроксид
673	α-кварц + нікель тейл	α-кварц + нікель монтмори-лоніт + нікель тейл	нікель анти-горит	пекораіт + нікель оксид	нікель оксид

5. Висновки

Досліджено структурні і фазові перетворення спільноосаджених нікельсилікагелів з різним співвідношенням NiO : SiO_2 при різних температурах гідротермального та термічного модифікування.

Показано, що ГТО чинить більш суттєвий вплив, ніж ТО, крім того гідротермально модифіковані нікельсилікагелі мають більшу термостабільність, що є важливим при їх використанні в високотемпературних каталітичних процесах.

Досліджено фазовий склад вихідних і модифікованих зразків і показаний вплив процесів фазових перетворень на параметри пористої структури. Для бінарних систем крайніх складів напрямок кристалізації (і зміни текстури) визначається переважаючим компонентом. Особливістю нікельсилікагелів середньої ділянки складів є утворення хімічних сполук, які мають кристалічну структуру вже на стадії сумісного осадження, при чому склад силікатів залежить від співвідношення компонентів, а зміни ступеня кристалічності і процеси перекристалізації призводять до екстремальних змін пористої структури.

Показано, що термічне та гідротермальне модифікування дозволяє отримувати нікельсилікагелі з різним вмістом нікелю з заданими значеннями величини питомої поверхні (20-550 $м^2/г$), сорбційного об'єму пор (0,1-0,8 $см^3/г$), сумарного об'єму пор (0,2-0,9 $см^3/г$), діаметра пор (20-800 Å) і з різним фазовим складом, що відкриває широкі перспективи їх застосування.

Література

1. Нефедов, Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти [Текст] / Б. К. Нефедов, Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1992. – 266 с.
2. Косенко, О.І. Дослідження закономірностей модифікування структури феросилікагелів [Текст] / О.І. Косенко, А.Д. Кустовська // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 33. – С. 129-135.
3. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов [Текст] / И. Е. Неймарк. – Киев : Наукова думка, 1982. – 104 с.
4. Ермоленко, Н. Ф. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов [Текст] / Н. Ф. Ермоленко, М. Д. Эфрос. – Минск : Наука и техника, 1981. – 288 с.
5. Сидорчук, В. В. Влияние гидротермальной обработки на структуру бинарных адсорбентов $ZrO_2 \cdot SiO_2$, $SnO_2 \cdot SiO_2$ [Текст] / В. В. Сидорчук, В. А. Кагановский, В. М. Чертов // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1984. – С. 58 – 60.
6. Комаров, В. С. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов [Текст] / В. С. Комаров, И. Б. Дубницкая. – Минск : Наука и техника, 1981. – 336 с.
7. Чертов, В. М. Некоторые особенности гидротермального старения силикагеля [Текст] / В. М. Чертов, В. В. Цырина // Колл. журн. – 1985. – т. 47, в. 5. – С. 922 – 926.
8. Косенко, О.І. Гідротермальне модифікування структури силікагелів [Текст] / О.І. Косенко, А.Д. Кустовська // Вісник НАУ. – 2009. – №3 (40). – с.283-286.
9. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н. В. Кельцев. – М. Кельцев, Н. В. : Химия, 1984. – 592 с.
10. Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] : пер. с англ. – М. : Мир, 1970. – 407 с.