

А-18



на правах рукописи

Н. В. Акшинская

**ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
СИЛИКАГЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители: проф. доктор химических наук
А. В. КИСЕЛЕВ, кандидат химических наук Ю. С. НИКИТИН

54
A18

СК

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначена на 1966 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Дата отправки реферата 1966 г.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

(Н. В. Перцев)

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Введение

В настоящее время возникает потребность в новых адсорбентах — однородно и широкопористых с низкой удельной поверхностью. Такие адсорбенты с порами, доступными для крупных молекул и макромолекул, могут найти широкое применение в химии высокополимеров, биологии и биохимии, в катализе, в газовой и жидкостной хроматографии, в препаративной и тонкослойной хроматографии и в адсорбционном разделении сложных смесей. Они нужны не только как адсорбенты и носители для практических целей — разделения молекул и макромолекул, но и для исследования различных, не осложненных влиянием пор межмолекулярных взаимодействий веществ разной электронной структуры с поверхностями определенного химического состава, а также для изучения свойств нанесенных на их поверхность биологически активных, белковых и высокополимерных молекул. Важное применение макропористых адсорбентов — определение быстрым газо-хроматографическим методом таких физико-химических констант, как теплоты и изотермы адсорбции. Таким образом задача создания макропористых адсорбентов и среди них модифицированных широкопористых силикагелей с низкой удельной поверхностью приобретает большое значение.

В настоящее время наиболее быстрым, удобным и широко применяемым методом анализа многих сложных смесей является газовая хроматография. Как в газожидкостном, так и особенно в газоадсорбционном варианте газовой хроматографии правильный выбор твердого тела (адсорбента или носителя неподвижной жидкой фазы) оказывает чрезвычайно большое влияние на эффективность разделения анализируемых компонентов. Возможность самого разделения — селективность колонки определяется природой межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси с поверхностью твердого тела или жидкостью. Однако эта возможность может быть реализована для создания колонок с высокой эффективностью разделе-

269823

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА

ния только с применением адсорбентов и носителей с достаточно однородными порами и поверхностями.

До последнего времени в газовой хроматографии наиболее успешно использовался газо-жидкостный вариант, при котором наблюдалась линейная или близкая к линейной зависимость растворимости анализируемых веществ в жидкой фазе от их давления над жидкой поверхностью. Это обеспечивало достаточную симметричность хроматографических пиков. Кроме того, большие возможности подбора жидких фаз обеспечивали их высокую селективность по отношению к разделяемым веществам разной природы. Однако, аналитическая практика настойчиво выдвигает задачу разделения сложных высококипящих веществ. Летучесть жидкой фазы при высоких температурах и возможность взаимодействия ее в этих условиях с компонентами анализируемой смеси препятствуют работе с чувствительными ионизационными детекторами и высокотемпературному анализу сложных веществ.

Применение газо-адсорбционной хроматографии тормозится отсутствием необходимых адсорбентов. Обычные промышленные адсорбенты: активный уголь, силикагели, алюмогели и с недавних пор цеолиты — имеют очень высокую удельную поверхность и узкие поры, что позволяет использовать их только для анализа газов. Для паров это приводит к крайне большим временам анализа и размытым, несимметричным пикам на хроматограммах. Использование таких адсорбентов в газовой хроматографии затруднялось также их каталитической активностью при высокой температуре. Поэтому основной областью применения промышленных адсорбентов в газовой хроматографии оставалось низкотемпературное разделение низкокипящих газов и паров легких углеводородов. Твердые носители в газо-жидкостной хроматографии также недостаточно инертны (диатомиты, обожженные кирпичи и другие), причем отечественные носители значительно уступают импортным (целит).

В последние 2—3 года в связи с упомянутой задачей анализа более высокомолекулярных веществ, проводимого при высокой температуре, возникла необходимость улучшения свойств твердых адсорбентов и носителей в нужном направлении. Селективность адсорбента в газо-адсорбционной хроматографии зависит от величины, однородности и химической природы поверхности, а также от структуры пор. Размытость хроматографических пиков обуславливается диффузией молекул анализируемых веществ в узкие поры адсорбента, кривизной изотермы, временем адсорбции и десорбции и средней скоростью движения молекул компонентов смеси, т. е. их молекулярным весом и температурой опыта.

В первую очередь необходимо было изменить геометрическую структуру адсорбентов для газовой хроматографии — снизить удельную поверхность и расширить поры, затем улучшить химическую однородность поверхности. Это сразу уменьшило бы время анализа при повышении качества разделения и расширило область

применения газо-адсорбционной хроматографии на сильно адсорбирующиеся вещества.

В связи с этим в задачу данной работы входила разработка лабораторных и полупромышленных методов получения геометрически модифицированных силикагелей с широкими порами и низкой удельной поверхностью, исследование механизма направленного регулирования структуры пор, изучение структурных характеристик и свойств нового вида адсорбентов — чрезвычайно широкопористых силикагелей с низкой удельной поверхностью и возможности их использования в газовой хроматографии.

Результаты наших адсорбционных и газо-хроматографических исследований сопоставлены с данными спектральных, электронно-микроскопических, масс-спектрометрических и газо-хроматографических опытов, полученных в работах других сотрудников нашей лаборатории и Дзержинского филиала ОКБА.

Диссертация состоит из 8 глав. В первых четырех главах дан литературный обзор современных представлений о силикагеле и природе его поверхности, изложено влияние различных факторов на величину удельной поверхности S силикагеля в процессе синтеза, рассмотрен механизм формирования структуры пор и методы регулирования их размеров и величины S , а также применение силикагеля в газовой хроматографии. Глава V представляет описание синтеза силикагеля, методов работы, установок и расчета основных структурных характеристик силикагелей. В главе VI рассмотрено геометрическое модифицирование промышленных силикагелей путем прокалывания их в токе водяного пара при 1 атм и высокой температуре и путем их гидротермальной обработки под давлением, описаны их адсорбционные свойства, а также обсуждено влияние примесей на стабильность структуры гелей к действию этих обработок. В главе VII описан синтез силикагелей, зависимость S от условий приготовления и влияние этих условий на изменение структурных характеристик силикагелей при их гидротермальной обработке в автоклаве в лабораторных и полупромышленных условиях. Глава VIII посвящена исследованию особенностей структуры пор геометрически модифицированных силикагелей и обсуждению возможности применения этих силикагелей в газо-хроматографической практике. Работа выполнена в лаборатории адсорбции и газовой хроматографии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

СИНТЕЗ СИЛИКАГЕЛЕЙ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Стекловидный силикагель получался смешением рабочих растворов 1,28 н. жидкого стекла (модуль 2,7—2,9) и 1,5 н. серной кислоты. В отдельных случаях концентрации растворов менялись. Иногда вместо кислоты применялась смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 200 г/л, и H_2SO_4 , 200 г/л. Величина pH регулировалась изменением соотношения вы-

бренных объемов рабочих растворов. Помимо кускового, часть силикагеля готовилась в виде шариков при пропускании силиказоля через колонку с маслом. Измерение рН свежеприготовленного золя или геля проводилось с помощью потенциометра П-4 и мультаскопа ММ-15 стеклянным и каломельным электродами с погрешностью $\pm 1\%$ от измеряемой величины. В ряде опытов гидрогель подвергался старению при нагревании в растворе сульфата аммония или натрия при $80-90^\circ$. Отмытые или неотмытые гели высушивались при 150° , затем неотмытые гели отмывались до отрицательной пробы на сульфат-ион и снова сушились, после чего измерялись основные структурные характеристики силикагеля: величина удельной поверхности S , объем пор V_S , заполняемый при насыщении парами, средний и эффективный диаметры пор, d и d_h .

Высушенный силикагель подвергался гидротермальной обработке в автоклаве. Температура опытов варьировалась от 130 до 350° , давление от $3,0$ до 285 атм, время от 2 до 30 час. Помимо этого для ряда лабораторных и промышленных силикагелей проводилась термopаровая обработка при 1 атм и высоких температурах (от 800 до 950°) в проточной системе и термообработка при температурах от 600 до 1000° .

После всех видов обработок силикагели отмывались от примесей кипячением в концентрированной соляной кислоте и затем промывались дистиллированной водой до отрицательной пробы на хлор-ион и высушивались при 150° .

В качестве исходных объектов исследования были выбраны промышленные силикагели ШСК и МСК, силикагели, полученные в нашей лаборатории и на Горьковской опытной базе ВНИИ НП (по разработанным нами методикам модифицирования).

На исходных и геометрически модифицированных образцах измерялись изотермы адсорбции паров бензола, метанола и воды на весовой вакуумной установке при 25° . Относительная точность измерения величин адсорбции составляла $1-3\%$. Перед измерениями все образцы откачивались в течение 10 час при 150° . Остаточное давление не превышало 10^{-5} мм рт. ст. Удельная поверхность измерялась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера из изотерм адсорбции пара криптона при температуре жидкого азота. Объем пор и эффективные радиусы пор вычислялись из изотерм адсорбции пара бензола по десорбционной ветви капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Поверхностные концентрации гидроксильных групп $\alpha_{\text{тOH}}$ на исходных, геометрически модифицированных в автоклаве и затем прокаленных образцах (после регидроксилирования их поверхности) определялись с помощью разработанного Л. Т. Журавлевым в нашей лаборатории метода дейтерообмена с масс-спектрометрическим контролем.

Хроматографические измерения исходных и модифицированных силикагелей проводились на хроматографе ЛХН-5 СКБ ИОХ АН СССР с детектором по теплопроводности. Скорость газа — носителя

(азота) поддерживалась около 45 мл/мин. Измерения проводились в интервале температур от 50 до 150° . Из хроматограмм по максимумам пиков вычислялись удельные удерживаемые объемы адсорбатов при температуре колонки. Из графиков линейной зависимости логарифмов удерживаемых объемов, разделенных на абсолютную температуру опыта, от обратной абсолютной температуры опыта вычислялись изостерические теплоты адсорбции.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СКЕЛЕТА СИЛИКАКСЕРОГЕЛЯ

Для получения однородноширокопористых силикагелей для газовой хроматографии с низкой удельной поверхностью промышленные и лабораторные образцы подвергались различным обработкам — гидротермальной в автоклаве или при 1 атм в проточной системе (термопаровой) и просто термической обработке.

После всех обработок отмытые от примесей образцы силикагеля сушились и откачивались 10 час при 150° . Термическая и термопаровая обработки отмытых и неотмытых силикагелей ШСК производились при 850 , 900 и 950° в течение 4 , 24 и 48 час. При этом для неотмытых образцов их S сократилась с 280 до 145 м²/г (900° , 24 час) и до 9 м²/г (900° , пар, 24 час). Для отмытых от примесей образцов ШСК, обработанных в тех же условиях, S снижалась соответственно до 275 и 135 м²/г. Опыты с другим силикагелем — МСК показали, что он обладает меньшей устойчивостью структуры к термической и термопаровой обработкам, чем ШСК. Например, при прокаливании при 900° в течение 24 часов S неотмытого ШСК снизилась в $2,5$ раза, S неотмытого МСК — в 27 раз. Это различие в стабильности структуры ШСК и МСК к действию высокой температуры и пара объясняется, по-видимому, разным содержанием в них примесей. Специальное введение в отмытый силикагель ШСК окиси натрия в количестве $3,6\%$ по весу привело к практически полному спеканию образца ($S=0,3$ м²/г, $V_S=0,02$ см³/г) уже при сравнительно мягких условиях обработки (пар 1 атм, 850° , 14 час). В то же время образец, не содержащий Na_2O , после обработки в тех же условиях все еще сохранял высокие значения $S=160$ м²/г и $V_S=0,77$ см³/г.

Изменение структуры пор при этих обработках происходит следующим образом. При термической обработке размер пор не меняется (125 А у исходного ШСК и 125 А после прокалки при 900° 24 час). При термопаровой обработке, наряду со снижением S наблюдается увеличение размеров пор до 200 А (пар 1 атм, 900° , 24 час) и 390 А (пар, 1 атм, 900° , 48 час). Четкость максимумов на кривых распределения объемов пор по размерам свидетельствует о довольно однородной структуре пор модифицированных термопаровой обработкой образцов.

Гидротермальная обработка в автоклаве силикагелей МСК и ШСК производилась при различных температурах: от 150° (6 атм)

до 350° (280 атм) в течение 2—4 (иногда до 11) часов. При этом с повышением температуры и длительности обработки S сокращалась с $212 \text{ м}^2/\text{г}$ и $280 \text{ м}^2/\text{г}$ у исходных МСК и ШСК до 5 и $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (350° , 11 час, 280 атм для МСК и 340° , 2 час, 190 атм для ШСК). Размер пор при этом возрастал до нескольких тысяч Å. Для МСК в одинаковых условиях обработки наблюдается несколько больший рост размеров глобул и среднего диаметра пор. Наряду с резким снижением S и ростом d пор общий объем пор оставался практически постоянным. В то же время V_s , определенный по адсорбции пара бензола, значительно снизился в процессе автоклавной обработки и у образцов с $S < 20 \text{ м}^2/\text{г}$ составлял всего $0,01—0,07 \text{ см}^3/\text{г}$. Снижение адсорбционного V_s у этих образцов обусловлено тем, что вследствие чрезвычайно сильного увеличения размеров пор в процессе полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации даже при давлении пара, близком к давлению насыщенного пара, заполняется только малая часть всего объема пор V_Σ , т. е. часть очень крупных пор только покрывается пленкой жидкости без заполнения всего их объема.

Размер пор при гидротермальной обработке в автоклаве возрастал от 150 Å (исходный МСК) до $800—1000 \text{ Å}$ (для $S=50—20 \text{ м}^2/\text{г}$) или до нескольких тысяч Å (для $S < 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Кривые распределения объемов пор по размерам наиболее симметричны для образцов с $S=30—20 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее снижение S несколько ухудшает однородность распределения пор по размерам, вследствие срастания крупных глобул силикагеля в цепочечные образования и нарушения глобулярной структуры.

Различный характер изменения структуры пор силикагеля при термической, термодаровой при 1 атм и гидротермальной в автоклаве обработках объясняется разным механизмом роста частиц в рассматриваемых выше условиях.

При термообработке без воздействия пара силикагелей, как и алюмосиликагелей, имеет место объемная диффузия вещества в глобулах геля при их спекании в местах контакта. Это приводит к изменению формы частиц, спеканию части мелких пор, т. е. к уменьшению S и V_s без заметного изменения размера пор. С повышением температуры роль объемной диффузии повышается и V_s изменяется сильнее.

При термодаровой обработке при 1 атм, помимо объемной диффузии при высокой температуре, большое значение приобретает поверхностная диффузия вещества под действием водяного пара, разрыхляющего поверхность, а также испарение с водяным паром вещества мелких частиц и конденсация его на крупных частицах. Вследствие этого происходит рост частиц и увеличение d пор при сокращении S . Значение V_s сокращается в меньшей степени, чем при термической обработке. Однако при высоких температурах термодаровой обработки рост частиц и размеров пор происходит ограниченно.

При гидротермальной обработке силикагеля в автоклаве под

давлением, когда температура не превышает $350—360^\circ$ и роль объемной диффузии вещества геля еще не велика, не происходит уменьшения V_s . Механизм роста глобул и расширения пор при гидротермальной обработке образцов под давлением можно представить следующим образом. Растворимость кремнезема в воде с нагреванием увеличивается, причем в первую очередь растворяются наиболее мелкие частицы. Раствор становится пересыщенным по отношению к крупным частицам кремнезема, и на них конденсируются сильно гидроксильированные молекулы поликремневых кислот. При этом размер крупных глобул силикагеля еще более увеличивается. Процессы растворения вещества мелких частиц и конденсации его на более крупных продолжаются в течение всего времени обработки, заканчиваясь при охлаждении системы. Таким образом можно получить любую сколь угодно низкую S ($< 5 \text{ м}^2/\text{г}$) и очень широкие поры (несколько тысяч Å).

Оценивая пределы изменения S , V_s и d пор в трех изложенных методиках геометрического модифицирования скелета силикаксегеля, следует признать гидротермальную обработку в автоклаве наиболее перспективным методом получения широкопористых силикагелей с низкой удельной поверхностью.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕННОЙ ОКИСИ НАТРИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Оксид натрия вводился в образцы при пропитке силикагеля раствором соды определенной концентрации с последующим высушиванием при 150° . После обработки силикагели отмывались от примеси сначала HCl , затем водой и высушивались.

При гидротермальной обработке в автоклаве таких силикагелей сохраняется тот же характер зависимости снижения величины S с повышением давления и температуры обработки, что и у исходных силикагелей МСК и ШСК. При увеличении содержания Na_2O в образце от 1,5% до 3,6% (по весу на 100 г SiO_2) S образцов увеличивается, причем дальнейшее увеличение содержания этой примеси (до 5,4%) практически не влияет на величину S . Возможно, что с увеличением щелочности образца в процессе гидротермальной обработки происходит пептизация агрегированных частиц и частичное их растворение. Это значит, что наряду с ростом самых крупных глобул, в силикагеле сохраняется еще много мелких глобул. На это указывает и большая неоднородность структуры пор образцов с Na_2O по сравнению с чистыми модифицированными образцами. Снижение S идет практически до тех же величин $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$, что и у неотмытых от примесей промышленных образцов, но в сравнительно более мягких условиях гидротермальной обработки (40 атм, 255° , 2 час вместо 210 атм, 340° , 2 час).

При прокаливании силикагеля МСК с введенной 1,5% Na_2O при

температурах 600 и 700° ускоряется спекание силикагелей, и величина S сокращается в 3—40 раз по сравнению с S исходного образца МСК (52 и 5 м²/г). Повышение же температуры от 800 до 950° приводит к практически полному спеканию силикагелей до постоянной величины $S \approx 0,3$ м²/г. Однако в отличие от спекания обычных силикагелей, несмотря на падение V_s , преобладающей диаметр пор силикагелей с Na₂O возрастает с уменьшением S . В интервале температур от 600 до 700° d_k возрастает от 300 до 1200 А, при обычном же спекании размер пор остается постоянным. На основе этих результатов обсуждается характер изменения структуры пор и вопрос об изменении стабильности структуры силикагелей к различным обработкам под действием примесей.

СИНТЕЗ СИЛИКАГЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ В АВТОКЛАВЕ

Величина удельной поверхности силикагеля меняется в зависимости от условий синтеза (концентрации исходных растворов и сухого кремнезема в золе, рН среды, синерезиса гелей, последовательности их отмывки и сушки). Проведено систематическое исследование влияния условий приготовления на рост частиц в силиказоле и в силикагеле. Установлено, что на стадии золя интенсивному росту способствует повышенное содержание кремнезема в золе (36 и 72 г/л), а главное — поддержание рН золя в слабо щелочной области (рН=8,0—8,5). На стадии гидрогеля основным фактором, влияющим на S геля, является его рН. Наибольший рост частиц силикагеля и получение довольно низких S (180—190 м²/г) происходит в нейтральной и слабо щелочной среде (рН=6,5—8,5). В этих условиях проведение синерезиса уменьшает S в 1,5-раза по сравнению с образцами, не испытывавшими синерезиса. Высушивание не отмываемых от солей гидрогелей, полученных в тех же условиях рН, приводит к сокращению S почти в 2 раза, по сравнению с отмываемыми после синтеза силикаксерогелями. Повышение щелочности (рН=10,0—11,0) часто вызывает лептизацию частиц геля, что затрудняет получение более низких, чем 120 м²/г, величин S .

При гидротермальной обработке в автоклаве силикагелей, синтезированных при разных рН (от 3,9 до 9,9), S ксерогелей сокращается больше, чем у соответствующих гидрогелей, и S не отмываемых от солей ксерогелей сокращается сильнее, чем для отмываемых (при одинаковых условиях обработки). Так после 4-х часовой обработки паром в автоклаве при 150° (5,7 атм) не отмываемых после синтеза образцов, полученных в нейтральной среде, S ксерогеля снизилась до 50 м²/г, а гидрогеля — до 90 м²/г (от 190 м²/г у исходного силикагеля). У отмываемых перед обработкой образцов S ксерогеля снизилась до 90 м²/г, а гидрогеля до 135 м²/г (от 380 м²/г у исходного образца).

У силикагелей, полученных в кислой и сильно щелочной среде, замедлялся рост частиц в процессе гидротермальной обработки ксерогелей (для рН=3,9 S =170 м²/г, для рН=8,8 S =74 м²/г и для рН=9,9 S =86, м²/г). Проведение синерезиса перед гидротермальной обработкой в автоклаве увеличивало устойчивость структуры силикагеля к действию пара под давлением, также замедляя рост частиц геля.

Гидротермальная обработка в автоклаве синтезированных силикагелей, не отмываемых после сушки от солей, приводит к значительно большему сокращению S и росту размеров пор, чем обработка промышленных силикагелей при тех же условиях. Уже при давлении 5,7 и 15 атм (соответственно 150 и 200°) за 4 час S не отмываемых от солей ксерогелей с рН=6,8—7,7 уменьшалась до 50 и 20 м²/г. При этом размер пор увеличивался до 600—1000 А. С повышением давления обработки до 100 и 180 атм (290 и 330°) S силикагелей снижалась соответственно до 5 и 0,5 м²/г. В то же время, чтобы сократить величину S до 30—20 м²/г, промышленный силикагель МСК потребовал более жесткой обработки в автоклаве: 50 и 100 атм (280 и 315°, 2 час). Получить S меньше 1 м²/г из МСК при гидротермальной обработке в автоклаве вообще не удалось.

На основании всех проведенных исследований предложен метод приготовления силикагеля с низкой поверхностью и широкими порами по следующей схеме: получение мелкосферического силикагидрогеля при рН=6,8—7,7, отмывка его от солей и сушка при 120° (в случае приготовления адсорбента) или сушка его без отмывки (в случае носителя). Затем гидротермальная обработка ксерогеля в автоклаве в соответствующих условиях (и отмывка полученного носителя от солей) и повторная сушка при 150°. Для устранения возникающих при сушке ультрапор, о чем будет сказано ниже, проводится дополнительная обработка — прокаливание в токе пара при 750° 6 час (для адсорбентов) или на воздухе при 900° 6 час (для носителей). Модифицированные подобным образом силикагели могут быть использованы в качестве адсорбентов и носителей неподвижных фаз в газовой хроматографии.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОР ГЕОМЕТРИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Геометрически модифицированные силикагели, впервые полученные нами, ранее никем не были изучены. Оказалось, что внутри огромных частиц таких силикагелей содержится большое количество внутренней «структурной воды», которая находится там в виде гидроксильных групп и молекул Н₂О в тонких каналах — ультрапорах. Формальный расчет величины $2W_{H_2O}/S$, т. е. отнесение всей потери воды при прокаливании до 1000°, W_{H_2O} , к единице только внешней поверхности глобул скелета макропористых модифицированных паром или в автоклаве силикагелей, приводит к сильно завышенным величинам средней концентрации гидроксильных групп

на гидроксильной поверхности этих адсорбентов по сравнению с величиной $8-9 \text{ мк молей/м}^2$ для предельно гидроксильной поверхности кремнезема.

Очевидно, что при сушке модифицированных в автоклаве силикагелей большое количество внутренней воды удаляется, образуя в стеклообразной массе глобул тонкие каналы — ультрапоры, которые сохраняются при 200° . Чем глубже прошло геометрическое модифицирование силикагеля, чем сильнее выросли глобулы, тем больше в них ультрапор. Наличие таких ультрапор, доступных для молекул лишь самых малых размеров, т. е. преимущественно для молекул воды, подтверждается адсорбционными исследованиями — измерениями изотерм адсорбции пара воды, метанола, бензола и криптона.

Молекулярно-ситовое действие внутриглобульных ультрапор модифицированных силикагелей проявляется очень отчетливо на большом ряде образцов, отличающихся условиями гидротермальной обработки в автоклаве. Почти для всех подобных образцов величина S , формально рассчитанная по БЭТ из изотерм адсорбции пара воды, оказалась значительно большей величины S (в 2—3 раза), вычисленных по БЭТ из изотерм адсорбции паров метанола, бензола и криптона, которые всегда близки между собой, практически одинаковы. Только у образцов, модифицированных в мягких условиях (давление 4 и 9 атм), вследствие незначительного роста глобул и малого сокращения S , содержалось мало ультрапор, и величины S , рассчитанные из изотерм адсорбции воды, незначительно отличались от $S_{\text{кр}}$.

Было выявлено резкое различие в размерах самих ультрапор. Исследование кинетики адсорбции воды показало, что на силикагелях с ультрапорами вода адсорбируется значительно медленнее, чем на силикагелях, содержащих только крупные поры. Если на обычном неультрапористом силикагеле ШСК ($S=300 \text{ м}^2/\text{г}$) равновесное давление пара воды в крупных порах устанавливалось практически за 10 мин, то после гидротермальной обработки в автоклаве ($S=46 \text{ м}^2/\text{г}$) равновесное давление пара воды в ультрапорах не установилось и за 4 час ($a=0,19 \text{ ммоль/г}$), поскольку через 20 час величина адсорбции составляла $0,70 \text{ ммоль/г}$. В наших опытах для одних силикагелей с ультрапорами равновесие устанавливалось за 20—30 час, и изотерма адсорбции паров воды была обратимой в области $P/P_s=0,1-0,3$. У других образцов с ультрапорами за это время не достигалась обратимость изотермы, десорбционная ветвь шла выше адсорбционной, а для некоторых силикагелей равновесие не достигалось даже за 4—5 суток. Это свидетельствует о наличии в образцах ультрапор разных размеров, т. е. об их неоднородности.

Внутриглобульные ультрапоры неоднородны и для ряда модифицированных разными способами (в автоклаве или термообработкой) образцов, осажденных в более щелочной среде ($\text{pH}=9,0$) или содержащих введенную щелочь. Такие ультрапоры или часть

их становятся доступными не только молекулам воды, но и более крупным молекулам метанола, которые специфически взаимодействуют с внутриглобульными силанольными группами.

УСТРАНЕНИЕ ВНУТРИГЛОБУЛЬНОЙ УЛЬТРАПОРИСТОСТИ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Для улучшения адсорбционных свойств геометрически модифицированных силикагелей изучались условия устранения ультрапор с целью создания только макропористых силикагелей для газовой хроматографии. Прокаливание модифицированного в автоклаве силикагеля ШСК в течение 6 час при $450, 600, 750$ и 900° не изменило структуру крупных межглобульных пор силикагеля ($S_{\text{исх}}=39 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0,87 \text{ см}^3/\text{г}$ и $S_{900^\circ}=36 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0,79 \text{ см}^3/\text{г}$). Прокаливание при 1000° приводит уже к заметному уменьшению S ($33 \text{ м}^2/\text{г}$) и V_s ($0,68 \text{ см}^3/\text{г}$), причем оно зависит от продолжительности термообработки. После 16 час прокаливания $S=12,7 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s=0,22 \text{ см}^3/\text{г}$. При столь глубоком спекании можно было ожидать уменьшения размеров пор силикагеля. Действительно, максимум на кривых распределения объемов пор по размерам последовательно смещается в сторону меньших диаметров. У исходного, обработанного в автоклаве ШСК, $d_h=1000 \text{ \AA}$. Последующее прокаливание при 900° (6 час) не изменяет размера пор $d_h=1000 \text{ \AA}$, но уже при 1000° $d_h=690 \text{ \AA}$ (6 час) и 650 \AA (16 час). На этот факт ранее не обращалось внимание, так как изученные другими исследователями образцы не были достаточно крупнопористыми, и размеры их пор уменьшались незначительно.

В противоположность макропорам модифицированных силикагелей, спекающимся лишь при 1000° , его внутриглобульные ультрапоры менее термостойки. Их спекание начинается уже при 450° . Полнота устранения ультрапор зависит от условий прокаливания. Сравнение величин адсорбции пара воды, формально отнесенных к единице поверхности, определенной по адсорбции криптона, с абсолютными величинами адсорбции пара воды на гидроксильной поверхности неультрапористых кремнеземов (в этом случае определение удельной поверхности по воде и криптону дает близкие результаты) при одинаковых давлениях пара показало, что наиболее полное спекание ультрапор достигается: а) прокаливанием модифицированных силикагелей на воздухе при $900-950^\circ$ в течение 6—10 час (для ШСК, $S_{\text{н.о.}}/S_{\text{с.н.}}=1,10$) или б) прокаливанием в токе водяного пара при 750° 6 час. Последующее регидроксилирование поверхности прокаленных таким образом образцов проводилось при длительном (в течение 6 суток) кипячении в воде, что практически восстанавливает (на 80%) свободные гидроксильные группы на поверхности макропор.

Проводимый в нашей лаборатории спектральный и масс-спектро-скопический контроль за полнотой устранения ультрапор согласуется с нашими адсорбционными результатами.

Эти методы устранения ультрапор были рекомендованы для приготовления модифицированных силикагелей в полупромышленных условиях.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ В ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

На основании разработанной нами методики в полупромышленных условиях Горьковской опытной базы ВНИИ НП были получены геометрически модифицированные силикагели с отличающейся в широких интервалах структурой пор (от 150 до 800 и 2700 Å) и величинами удельных поверхностей 170, 130, 50, 24 и 7 м²/г. Эти силикагели для газовой хроматографии являются, как показали адсорбционные исследования, достаточно однородными и весьма крупнопористыми, хотя с увеличением жесткости гидротермальной обработки силикагелей в автоклаве однородность образцов заметно падает.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Силикагели для газовой хроматографии, как полученные в нашей лаборатории, так и приготовленные на Горьковской опытной базе, испытывались в хроматографическом режиме. Газохроматографические опыты показали, что в результате описанного выше модифицирования значительно снизились времена удерживания разделяемых компонентов, повысилась симметричность пиков, появилась возможность использования модифицированных силикагелей в высокотемпературных анализах (опыты в основном проводились в Дзержинском филиале ОКБА Я. И. Яшиним и его сотрудниками).

При снижении S до 20 м²/г время анализа нормальных углеводородов $C_7—C_{10}$ и бензола при 125° сократилось в 8 раз (по сравнению с $S=175$ м²/г в тех же условиях), следовательно достигнута основная цель геометрического модифицирования — сокращение времени хроматографического анализа за счет снижения адсорбционной активности адсорбента.

На широкопористом образце с $S=20$ м²/г ($d_{пор}=1700$ Å) за 30 мин при $T_{нол}=260°$ разделилась смесь очищенных парафинов $C_6—C_{29}$. На подобном образце с $S=7$ м²/г ($d_{пор}=3000$ Å) при 332° за 6 мин разделялись вещества, обычно применяемые в качестве жидких неподвижных фаз, например: а) смесь фталатов; б) сили-

коновые масла; в) смесь метиловых эфиров пальмитиновой и стеариновой кислот.

На модифицированном по нашей методике образце Горьковской опытной базы с $S=24$ м²/г (без ультрапор) при изменении температуры колонки от 20 до 150° разделялись газы $C_1—C_4$, фракция C_5 , предельные углеводороды $C_6—C_{10}$ и ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол, кумол.

Нанесение жидких или твердых фаз на модифицированные силикагели как с $S \leq 7—5$ м²/г, так и с $S \geq 20$ м²/г, а также химическое модифицирование макропористых силикагелей дополнительно повышают их селективность к разделяемым компонентам сложных смесей и эффективность колонок.

Таким образом, геометрически модифицированные макропористые силикагели с низкой удельной поверхностью могут найти широкое применение в газо-хроматографической практике в качестве адсорбентов и в качестве носителей неподвижных жидких и твердых фаз.

Общие выводы

1. С целью создания макропористых адсорбентов и носителей для применения в газовой хроматографии разработаны способы геометрического модифицирования (направленного изменения строения скелета) силикагелей путем их гидротермальной обработки при повышенных давлениях в автоклаве или при 1 атм в проточной системе.

2. Установлен различный характер изменения структуры пор силикагелей при разных способах геометрического модифицирования, термической и гидротермальной обработках. Термообработка приводит к спеканию, причем размер остающихся пор практически не меняется. При термической обработке с повышением температуры и продолжительности наблюдается значительное сокращение удельной поверхности и объема пор при их расширении. При гидротермальной обработке в автоклаве происходит наиболее интенсивный рост частиц силикагеля, который приводит к резкому сокращению удельной поверхности и расширению пор до весьма больших размеров практически без изменения их объема.

3. Исследованы изменения структуры пор промышленных силикагелей ШСК и МСК в результате обработки их водяным паром в автоклаве в интервале давлений от 5,8 до 285 атм (от 140 до 350°). Показано, что этим методом можно получать силикагели с любыми удельными поверхностями от сотен до единиц м²/г со средними размерами пор до нескольких тысяч ангстрем.

4. Установлено, что присутствие в промышленных силикагелях примесей значительно снижает стабильность их структуры к действию температуры, водяного пара и давления. Введение в силикагель окиси натрия позволяет сильно снижать его удельную поверхность при сравнительно мягких условиях обработки: до 10—15 м²/г в автоклаве (при 40 атм, 200°, 2 час) и до 0,3 м²/г при прос-

том прокаливании на воздухе (800° , 6 час) и в токе пара (850° , 14 час). При этом размер пор возрастает, но их структура становится менее однородной, чем у соответственно обработанных образцов без добавки окиси натрия.

5. Изучено спекание при последующей термообработке геометрически модифицированного в автоклаве макропористого силикагеля ШСК. Показана высокая термическая устойчивость его крупных пор. Адсорбционными исследованиями показано, что геометрически модифицированные в автоклаве и затем подвергнутые термообработке, силикагели являются однороднокрупнопористыми образцами с низкой удельной поверхностью.

6. Установлено, что наряду с очень широкими порами (от сотен до тысяч А, в зависимости от условий обработки) в подвергнутых гидротермальной обработке в автоклаве силикагелях при последующем обезвоживании образуются очень тонкие каналы — ультрапоры, доступные малым молекулам воды и практически недоступные крупным молекулам бензола, метилового спирта и криптона. Ультрапоры сохраняются в таких геометрически модифицированных силикагелях вплоть до их прокалывания при 900° на воздухе или при 750° в токе пара. Дополнительная обработка при этих условиях, не затрагивая макропор, приводит почти к полному устранению ультрапор.

7. Показано, что полное содержание структурной воды в силикагелях после гидротермальной обработки в автоклаве и высушивания, определенное методом потери при прокалывании до 1000° , весьма велико. Формальное отнесение этой потери при прокалывании к единице поверхности макропор геометрически модифицированного образца (рассчитанной методом БЭТ из изотермы адсорбции пара криптона или бензола) может в десятки раз превышать фактическую поверхностную концентрацию групп ОН, соответствующую полному гидроксилрованию поверхности макропор.

8. Проведено систематическое исследование влияния условий приготовления на рост частиц в силиказоле и силикагидрогеле на формирование структуры пор ксерогеля. Показано, что существует область рН осаждения (от 6,8 до 7,7), в которой рост частиц геля особенно сильно зависит от условий проведения синерезиса, изменения последовательности отмывки и сушки.

9. Предложен метод синтеза набора макропористых силикагелей для газовой хроматографии, как адсорбентов (с удельной поверхностью от сотен до $30 \text{ м}^2/\text{г}$) и как носителей (с еще более низкой S), в мягких условиях гидротермальной обработки (до 100 атм) по следующей схеме: получение мелкосферического силикагидрогеля при рН=6,8—7,7, отмывка его от солей и сушка при 120° — для приготовления адсорбентов, или сушка его без отмывки — для приготовления носителя; гидротермальная обработка ксерогеля в автоклаве (после чего носитель отмывается от солей), повторная сушка при 120° , затем прокалывание в токе водяного пара при 750°

6 час (для адсорбентов) или на воздухе при 900° 6 час (для носителя).

10. Способ приготовления модифицированных силикагелей с отличающейся в широких интервалах величиной удельной поверхности и структурой макропор отработан на Горьковской опытной базе ВНИИ НП в полупромышленных условиях. Получены товарные партии таких силикагелей с величинами S , равными 80, 30 и $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Приготовленные на Горьковской опытной базе ВНИИ НП крупные партии макропористых силикагелей с низкой поверхностью являются достаточно однородными. На основе приведенных лабораторных и полупромышленных разработок можно получить промышленным способом набор макропористых силикагелей, которые могут широко использоваться в газовой хроматографии в качестве адсорбентов для прямых газо-адсорбционных разделений, особенно для разделения сложных смесей высококипящих веществ и в качестве достаточно инертных носителей неподвижных жидких и твердых фаз.

Опубликованные работы по материалам диссертации

1. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С., Петрова Р. С., Чуйкина В. К., Щербакова К. Д. Ж. физ. химии, 35, 1121, 1961.
 2. Акшинская Н. В., Безногова В. Е., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Ж. физ. химии, 36, 2277, 1962.
 3. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Ж. физ. химии, 37, 927, 1963.
 4. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Ж. физ. химии, 38, 488, 1964.
 5. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Кертойз Дж., Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Рыбина В. В. Коллоидн. журн. 26, 529, 1964.
 6. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Киселев А. В., Никитин Ю. С. Коллоидн. журн., 28, 3, 1966.
 7. Акшинская Н. В., Киселев А. В., Колендо Е. П., Липкинд Б. А., Никитин Ю. С., Яшин Я. И. Тр. III Всес. конф. по газовой хроматографии, 1964.
 8. Акшинская Н. В., Байгубекова Т. А., Киселев А. В., Никитин Ю. С., Коллоидн. журн.
- По материалам диссертации делались сообщения на V Всесоюзной конференции по коллоидной химии в Одессе в 1962 г., на конференции молодых специалистов химического факультета МГУ в мае 1962 г. и в октябре 1964 г., на III Всесоюзной конференции по газовой хроматографии в Москве в мае 1964 г.

269823

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

2x