

И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн

**Силикагель, его получение,
свойства и применение**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Н38

Н38 **Неймарк И.Е.**
 Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю.
 Шейнфайн – М.: Книга по Требованию, 2012. – 200 с.

ISBN 978-5-458-34020-5

ISBN 978-5-458-34020-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО
ПРИМЕНЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ**

Силикагель — высушенный гель кремневой кислоты * пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Эта особенность обуславливает ценнейшие свойства силикагеля — адсорбента, носителя каталитически активного вещества и катализатора.

С каждым годом он находит все более широкое применение в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. Ввиду гидрофильных свойств поверхности силикагеля его часто используют для осушки воздуха [1—4], углекислого газа, водорода, кислорода, азота, хлора и других промышленных газов [4, 5].

Способность силикагеля поглощать значительные количества воды существенна также для осушки различных жидкостей, в особенности в том случае, когда обезвоживаемая жидкость плохо растворяет воду. Например, сушка галогенированных жидкостей типа фреона [4]. Силикагели служат также осушителями при консервации оборудования для предохранения его от коррозии.

Наряду с водой силикагель хорошо сорбирует пары многих органических веществ. Этим его свойством пользуются для улавливания (рекуперации) паров ценных органических растворителей — бензина, бензола, эфира, ацетона и т. п. из воздуха, бензола из газовых коксовых печей и бензина из природных газов [1—5].

Свойство силикагеля поглощать многие вещества из жидкой фазы используют в промышленной очистке различных масел, при обессеривании нефтяных погонов и удалении из нефти высокополимерных смолистых веществ [3—5].

С помощью геля кремневой кислоты проводится хроматографическое разделение и анализ смесей, что основано на избирательности адсорбционного действия силикагеля по отношению к веществам различной химической природы.

* Ксерогель кремниевой кислоты.

Так, на силикагеле количественно выделяют ароматические, а также непредельные углеводороды из их смесей с парафинами и нафтенами [4, 6—8]. Этим методом широко пользуются в исследованиях химического состава бензинов [7, 9]. Хроматография с помощью силикагеля дала возможность разрешить проблему очистки индивидуальных углеводородов различного строения, потребность в которых становится весьма насущной для химических и физических исследований и в особенности для спектроскопии. К наиболее трудным видам очистки относятся: удаление следов воды и примесей углеводородов, освобождение ароматических углеводородов от примесей парафинов и нафтен, а также разделение смесей некоторых изомерных углеводородов. Образцы нафтенных и парафиновых углеводородов, очищенные с помощью хроматографии на силикагеле, могут быть предназначены для определения физических констант и спектральных исследований [7].

В фармацевтической промышленности хроматография на силикагеле применяется для концентрирования и выделения антибиотиков из культуральной жидкости [4].

Силикагель катализирует многие химические реакции. Ксерогель кремневой кислоты обнаруживает значительную каталитическую активность в тех случаях, когда реакция сопровождается образованием или потреблением воды, например в реакциях этерификации, превращения ароматических галогидпроизводных в соответствующие фенолы [4, 10—13] и т. д. В то же время он является распространенным катализатором многих других химических процессов, таких как полимеризация, конденсация, окисление, восстановление органических веществ и др. [14].

Силикагель является одним из распространенных носителей катализаторов и служит компонентом многих сложных контактов. Он используется как носитель самых различных каталитически активных веществ — металлов Pt, Pd, Ni и др., окислов, кислот, оснований — для процессов окисления, гидратации, гидрирования, полимеризации, конденсации и многих других реакций [13].

В последнее время силикагели широко используются как иониты для разделения радиоактивных изотопов, очистки промышленных сточных вод от ионов различных металлов и средств медицинской помощи при интоксикации радиоактивными веществами [15].

Приведенные примеры, далеко не охватывающие всех

областей практического применения силикагеля, характеризуют лишь главные направления, на которых особенно четко проявляются его свойства. Интерес к силикагелю связан с сочетанием в нем ряда ценных качеств: высокой адсорбционной способности, избирательности адсорбционного действия, способности подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности, относительно большой прочности зерен, термостойкости, возможности получения его в гранулированном и порошкообразном состоянии и др.

Важнейшим преимуществом силикагеля по сравнению с природными пористыми материалами (пемза, асбест) является возможность изменения его структуры в процессе формирования. Это обстоятельство является особенно важным потому, что степень и характер пористости силикагеля обуславливают эффективность его применения в различных процессах. При данной пористой структуре адсорбционная активность определяется концентрацией адсорбируемого вещества и размером его молекул.

Для хроматографического разделения веществ выбор величины удельной поверхности и размеров пор зависит от свойств разделяемых молекул: для низших углеводов нужна большая поверхность и более узкие поры, для высших — низкая поверхность и широкие поры. Хорошее разделение неполярных газов, которые адсорбируются в основном благодаря неспецифическим дитерсионным взаимодействиям, достигается в случае тонкопористых силикагелей со средним диаметром пор не более $20\text{\AA}$. Для разделения легких углеводов пригодны силикагели диаметром пор от 50 до $200\text{\AA}$. Силикагели, у которых средний размер пор больше $500\text{\AA}$, можно использовать для газохроматографического разделения жидких смесей, в частности углеводов. Макропористые силикагели с низкой удельной поверхностью могут найти широкое применение как носители неподвижных жидких и твердых фаз в газовой хроматографии, в катализе, при адсорбции высокомолекулярных соединений и полимеров из растворов [16].

Особые требования к пористой структуре силикагеля предъявляются при использовании его носителем катализатора [12]. Для реакций, протекающих с большой скоростью, необходимы силикагели-носители с развитой удельной поверхностью и большим объемом транспортных пор

(бидисперсной структуры). Для сравнительно медленных процессов необходимы силикагели однороднопористые. Для получения активных катализаторов реакций полимеризации необходимы силикагели-носители с нежесткой структурой и т. д.

Наилучшие результаты в качестве катализатора при низкой температуре дает силикагель с порами малых размеров (с наибольшей внутренней поверхностью). При высоких температурах выгодна смешанная структура катализатора, у которого наряду с большой удельной поверхностью имеется достаточное количество крупных пор [11, 12, 17, 18].

Таким образом, эффективность процессов адсорбции и катализа зависит от рационального выбора пористой структуры силикагеля. Последняя, в свою очередь, определяется условиями его приготовления [19, 20]. В связи с этим чрезвычайно важно знать влияние различных факторов на пористую структуру силикагелей.

Геометрическая структура силикагеля не является единственным фактором, определяющим его адсорбционную активность. При этом важную роль играет химическая природа его поверхности. Последнюю можно варьировать термической дегидратацией, проведением на поверхности силикагеля самых различных реакций, дающих новые соединения. К таким реакциям относятся алкоксилрование, хлорирование, взаимодействие поверхности силикагеля с алкил- и арилхлорсиланами и т. д.

Придание силикагелю специфичности в отношении адсорбции тех или иных веществ значительно расширяет области его применения. В связи с этим перспективным является химическое модифицирование силикагелей органическими радикалами с различными функциональными группами. Замещение поверхностных гидроксильных групп силикагелей радикалами с кислотными или основными свойствами приводит к созданию новых специфических адсорбентов, ненабухающих ионообменников и катализаторов кислотно-основных реакций.

НЕКОТОРЫЕ ЭТАПЫ В РАЗВИТИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ВЛИЯНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Вопросу изучения структуры и свойств коллоидной кремневой кислоты посвящено большое число работ. В 1861 г. Грэм впервые описал получение золя и геля кремневой кислоты [21]. В 1897 г. появляется исследование

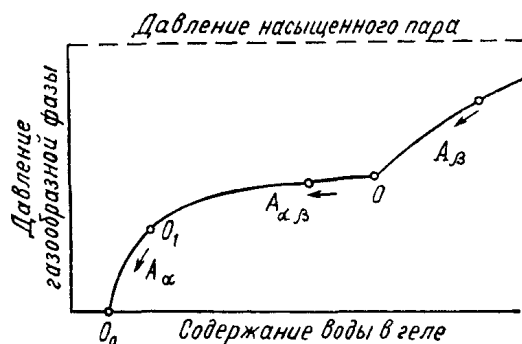


Рис. 1. Кривая обезвоживания гидрогеля кремневой кислоты по Ван-Беммелену.

Ван-Беммелена [22], в котором подробно изучен процесс обезвоживания и оводнения силикагеля. Согласно данным Ван-Беммелена, на первых стадиях обезвоживания испарение влаги идет при давлении насыщенного пара. Этот процесс описывается на показанной на рис. 1 прямой, совпадающей с верхней пунктирной линией. Затем точки изотермы располагаются на отрезке A_{β} . На всем протяжении кривой A_{β} объем геля непрерывно уменьшается до точки O (точка поворота, или точка обращения). При дальнейшем обезвоживании гидрогеля изотерма идет значительно менее круто от точки O до точки O_1 (отрезок $A_{\alpha\beta}$); на этом участке большая доля еще содержащейся в геле воды удаляется при почти неизменной упругости ее паров. Однако объем гидрогеля практически уже не меняется. Дальнейший участок изотермы A_{α} обратим, причем соот-

ветствующее точке O_0 остаточное содержание воды в геле может быть удалено только при повышении температуры. В более поздних работах Зигмонди [23], Бахмана [24], Андерсена [25] дано теоретическое обоснование названных процессов, в основе которых лежит представление о кремнегеле как о капиллярно-пористом теле.

Благодаря исследованиям Ван-Беммелена [22, 26, 27] стало известно, что сокращение объема геля при обезвоживании приводит к образованию микропор и капилляров. Формирование последних относится к моменту максимального сжатия геля (точка поворота на рис. 1) и зависит от условий его приготовления. К этому выводу автор пришел на основании анализа кривых обезвоживания, отличающихся для разных гелей положением точки поворота. Все факторы, влияющие на расположение точки поворота на кривой обезвоживания, вносят изменения в строение геля и тем самым меняют его адсорбционную активность. Такими факторами являются: концентрация SiO_2 в геле, скорость обезвоживания, возраст геля и температура предварительного прогрева. С увеличением концентрации SiO_2 , скорости обезвоживания и возраста геля точка поворота сдвигается в сторону более высокой упругости пара, указывая на рост размеров пор.

В дальнейшем Зигмонди, Бахман и Стевенсон [28] установили, что степень сжатия геля зависит и от характера дисперсионной среды. Высушивание алкогеля и бензогеля двуокиси кремния сопровождается значительно меньшим сжатием геля по сравнению с гидрогелем. Иначе говоря, замена воды гидрогеля названными органическими веществами приводит к образованию продукта с большим размером капиллярных пустот.

Так было положено начало представлениям о влиянии на пористую структуру силикагеля предистории его получения и природы интермицеллярной жидкости. Однако авторы указанных работ ограничились только констатацией наблюдаемых ими фактов. Они не ставили перед собой задачу использования известных свойств гелей для получения адсорбентов с заданной пористой структурой. Такой подход к исследованию в изучаемой нами области был характерным для работ того времени.

Целенаправленное изменение условий получения геля ведет свое начало с 20-х годов нынешнего столетия, т. е. с того времени, когда Пэтрик [29] предложил легко воспро-

изводимый способ получения силикагеля с постоянными свойствами. Попытка специального изучения этого вопроса была предпринята в работе Фелса и Фирса [30]. Эти авторы показали, что повышение температуры коагуляции от 0° до 45°, как и обезвоживание кислого геля до промывки, приводит к увеличению адсорбционной емкости ксерогеля. Так возникли представления о связи между температурой получения геля, очередностью промывки, сушки и адсорбционными свойствами.

Холмс и др. [31, 32] изучали влияние условий обезвоживания, времени созревания и горячей кислотной обработки геля на адсорбционные свойства готового продукта. Они обратили внимание на важную роль процесса созревания в развитии общей пористости ксерогеля. Увеличение срока созревания геля приводило к образованию более крупных пор. Такое же действие производила обработка геля 9-н. серной кислотой при 115° С. Последнее обстоятельство Холмс объяснял тем, что горячая серная кислота дегидратирует мицеллы кремнекислоты, обуславливая упрочнение скелета геля и меньшую его деформируемость при окончательной сушке. Приведенные в этих работах данные указывали на возможность регулирования пористости силикагеля изменением глубины синерезиса и вмешательством в процесс созревания геля дегидратирующих веществ.

В отечественной литературе, начиная с 1928 г., появляются работы, посвященные исследованию влияния различных факторов на структуру и адсорбционные свойства силикагеля.

Окатов [33] изучает формирование пористости силикагеля в зависимости от концентрации SiO_2 и свободной кислоты в золе, температуры застудневания, пропитки геля активирующими растворами некоторых электролитов (сернокислого натрия и аммиака) и др. Приведенные в работе данные позволяют сделать более или менее определенные выводы относительно влияния двух факторов: концентрации кремнекислоты и действия электролитов. Первый из них не отражается на адсорбционной емкости силикагеля, второй существенно ее повышает. Так, аммиак, введенный в гель в большем количестве, чем это необходимо для нейтрализации свободной кислоты, увеличивает активность ксерогеля вдвое. Такое влияние электролита, по мнению Окатова, объясняется ускорением дегидрата-

ции коллоидных комплексов кремнекислоты с образованием неэластичного скелета, затрудняющего при сушке развитие внутренней структуры силикагеля.

В связи с этим наметился новый путь изменения пористости, заключающийся в обработке геля различными активирующими реагентами. Отличительной чертой работ Окатова является попытка объяснения полученных результатов с точки зрения существовавших в то время представлений о коллоидном состоянии кремнекислоты. Однако несовершенство применяемых им методов определения структуры пористых тел не позволило автору согласовать адсорбционные данные с генезисом геля и таким образом сделать теоретические выводы на основании приведенного исследования. Тем не менее Окатов положил начало систематическому изучению влияния различных факторов на пористую структуру силикагеля.

В 1930—1935 гг. появились работы Хармадарьяна с сотрудниками [34—38], в которых изучалась роль среды коагуляции, условий промывания и сушки геля в образовании суммарной пористости.

Подбирая соответствующие концентрации взаимодействующих растворов жидкого стекла и соляной кислоты, Хармадарьян и Копелевич получили гели в кислой, нейтральной и щелочной средах. Изучение статической активности этих силикагелей по бензолу показало, что последняя увеличивается от кислого к щелочному образцу. Ими также было установлено существенное изменение адсорбционных свойств силикагелей под влиянием различных условий промывания гелей. Применение в качестве промывной жидкости разбавленных (0,2%) растворов соляной кислоты и аммиака позволило сделать вывод об избирательном характере такого рода активации. Так, при обработке нейтральных гелей указанными активирующими растворами суммарная адсорбционная емкость ксерогелей не менялась. Промывание кислых гелей аммиаком увеличивало емкость вдвое, что объяснялось пептизацией кремневой кислоты. По-разному сказывалась на адсорбционной активности гелей, полученных в разных условиях, последовательность промывки и сушки [34, 38]. Промывание кислого геля, после предварительного просушивания, приводило к повышению поглотительной способности ксерогеля. Противоположный этому эффект наблюдался в случае щелочного геля.

Следует отметить, однако, что для оценки адсорбционных свойств силикагеля Хармадарьян и Копелевич пользовались величиной статической активности по бензолу, которая, как известно, не может полностью характеризовать пористую структуру. В дальнейшем, дополнив сведения об адсорбционной активности полученных ими силикагелей изотермами адсорбции паров бензола, авторы [38] пришли к выводу, что поглотительная способность зависит от объема пор и величины их радиусов.

Анализ изотерм адсорбции позволил вскрыть более существенные различия в характере адсорбционных свойств ксерогелей, полученных из щелочных, кислых и нейтральных гелей. Щелочные гели, обладая значительной адсорбционной емкостью, при больших упругостях пара адсорбата оказались худшими сорбентами паров при их низкой концентрации, наоборот, кислые и нейтральные гели в тех же условиях проявили большую активность. Причину этого Хармадарьян и Копелевич усматривали в различном характере пористости. Измерение радиусов пор [36, 37] показало, что в щелочных гелях преобладают поры больших размеров. При переходе от щелочного к кислому гелю наблюдается резкое смещение кривой распределения пор в сторону малых радиусов.

Внесена была также некоторая ясность [38] в вопрос о роли характера промывной жидкости в активировании силикагеля. Оказалось, что промывание нейтральных и щелочных гелей кислотой вызывает повышение их адсорбционной активности при низких упругостях пара адсорбата. Промывка тех же гелей аммиаком приводит к противоположному эффекту.

Марков и Нагорная [39] объяснили изменение адсорбционных свойств разных гелей при активировании. Они пришли к заключению, что активация щелочных и нейтральных гелей подкисленной водой обусловлена уменьшением радиусов их пор, в то время как щелочная промывка увеличивает размеры последних. Правильно оценив следствие кислотной и щелочной активации, авторы не сумели выяснить механизм образования пористой структуры.

Таким образом, значение рассмотренных работ [34—39] ограничивается тем, что они дали ценные указания относительно способов изменения пористой структуры силикагелей и обратили внимание на важную роль в адсорбции характера распределения пор.

Поляков с сотрудниками [40—41] подошли к возможности получения силикагелей разной пористости путем сушки геля в парах специальных веществ (формователей), считая, что молекулы последних непосредственно участвуют в формировании пор адсорбента. Они показали, что обезвоживание геля в присутствии бензола, толуола, ксилола [40], нафталина и серы [41] приводит к значительному повышению адсорбционной емкости силикагелей. Закономерное возрастание последней от бензольного к ксилольному образцу Поляков объясняет увеличением размера пор, обусловленным увеличением объема и веса молекул углеводородов-формователей. В дальнейшем [41] им отмечается большая роль в формировании пористой структуры гелей упругости пара этих веществ и величины их молекул в парообразном состоянии.

Рациональная идея, вытекающая из работ Полякова, сводится к использованию сушки геля в парах различных веществ как фактора регулирования пористости силикагеля.

В 1935 г. Кистлер [42] получил силикоаэрогель замещением воды в геле спиртом с последующим удалением жидкой фазы нагревом ее выше критической температуры. Этот метод основан на замене жидкой фазы геля газообразной без воздействия на структуру последнего сжимающих сил, обусловленных поверхностным натяжением на границе газа и жидкости.

Веселовский и Селяев [43] пришли к выводу, что влиять на структуру силикагелей в процессе сушки способны только те вещества, которые обладают поверхностной активностью. Согласно этим авторам, характер пористости силикагеля определяется степенью стягивания скелета геля под действием капиллярного давления, зависящего, главным образом, от поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости ($P = \frac{2\sigma}{r} \cos \Theta$). Стягивающему действию капиллярных сил противостоит увеличивающаяся в процессе сушки прочность скелета геля, которая зависит от рН геля и температуры обезвоживания. Например, повышение рН геля и нагревание выше определенной температуры приводят к упрочнению геля, делая его менее сжимаемым при сушке. Конечная пористая структура фиксируется в момент, когда оба противоположно действующих фактора уравнивают друг друга. Названные авторы показали, что сушка геля в присутствии веществ,