

В. М. ЧЕРТОВ, В. И. ЗЕЛЕНЦОВ, И. Е. НЕЙМАРК

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ ГИДРООКСИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 V 1970)

Выяснение общих закономерностей гидротермального модифицирования текстуры адсорбентов и исследование особенностей этого метода для отдельных систем имеют важное значение для разработки теории получения адсорбентов с заданными свойствами.

В настоящей работе приведены результаты исследования гидротермального модифицирования гидроокиси алюминия.

Гидроокись алюминия была получена сливанием при комнатной температуре ($20-22^\circ$) 18% раствора азотнокислого алюминия и 20% раствора аммиака (¹). pH во время сливания растворов было постоянным и составляло $9,5 \pm 0,2$. Полученная гидроокись представляла собой в основном $Al(OH)_3$ (байерит и аморфный тригидроксид). Гидротермальной обработке в автоклавах подвергнуты осадок гидроокиси в маточном растворе, осадок, промытый в дистиллированной воде, а также ксерогель гидроокиси. Ксерогель в автоклаве полностью заливали дистиллированной водой. Таким образом, во время обработки гидроокиси находились под слоем воды и в автоклавах устанавливалось давление, равное давлению насыщенного пара воды при соответствующей температуре. После гидротермальной обработки гидроокиси отфильтровывались, формовались и сушились. Осадок, обрабатывавшийся под маточным раствором, тщательно промывался дистиллированной водой от посторонних ионов.

Удельную поверхность гидроокиси определяли по БЭТ из изотерм адсорбции при 20° пара метанола, принимая молекулярную площадку его молекул $\omega_{CH_3OH} = 25 \text{ \AA}^2$. (Ранее было показано, что полученные таким образом величины поверхности соответствуют определенным по азоту при $\omega_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$). Для удаления адсорбированной воды гидроокиси предварительно откачивались в вакууме при 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 100° в течение 2—4 час. Содержание структурной воды в гидроокисях определяли по потере веса, прокаливая образцы, предварительно освобожденные от адсорбционной воды, при $1100-1150^\circ$ в течение 6 час. Объем пор определяли по величине сорбции из насыщенного пара гексана или метанола.

Гидротермальное модифицирование было изучено в интервале температур $100-350^\circ$ и длительности обработки 3—50 час. Из полученных данных (табл. 1) следует, что гидротермальная обработка гидроокиси привела к уменьшению ее удельной поверхности. Особенностью зависимости величины удельной поверхности гидроокисей от температуры обработки является то, что при 150° поверхность может существенно увеличиваться, после чего при более высоких температурах происходит монотонное ее уменьшение. Отметим также, что обработка промытого осадка при 100° вызывает много большее уменьшение удельной поверхности гидроокиси, чем обработка в тех же условиях ксерогеля или осадка под маточным раствором. Гидротермальная обработка привела к увеличению объема пор гидроокиси. Оно выражено больше для осадков и меньше для

Таблица 1

Влияние гидротермальной обработки гидроокиси алюминия на ее текстуру

Длительность обработки, час	Ксерогель					Промытый осадок					Осадок в маточном растворе				
	S	V _с	d	n	γ _н	S	V _с	d	n	γ _н	S	V _с	d	n	γ _н
При 100°															
3	242	0,18	30	2,56	2,43	107	0,28	105	2,64		261	0,32	49	2,37	2,56
6	237	0,18	30	2,63		118	0,27	92	2,50	2,52	252	0,31	49	2,23	
12	217	0,18	33	2,26	2,56	107	0,28	105	2,43		227	0,32	56	2,06	2,65
25	195	0,20	41	2,37		111	0,29	104	2,44	2,45	218	0,28	51	2,08	
50	175	0,20	46	2,32	2,52	110	0,30	109	2,40	2,43	220	0,29	53	2,0	2,71
При 150°															
3	250	0,32	51	1,76	2,49	244	0,39	64	1,36	2,82	259	0,45	70	1,46	2,95
6	250	0,35	56	1,71		236	0,40	68	1,29		228	0,45	79	1,28	
12	208	0,37	55	1,49	2,63	234	0,44	75	1,31		235	0,47	80	1,23	
25	245	0,37	60	1,47		232	0,50	86	1,32	2,92	228	0,48	84	1,24	3,01
50	248	0,39	63	1,40	2,65	225	0,49	87	1,10	3,01	220	0,50	91	1,15	3,06
При 250°															
3	150	0,41	109	1,10	2,96	181	0,54	119	1,30	2,90	180	0,52	115	1,2	2,94
6	144	0,43	119	1,07		164	0,58	141	1,02		167	0,58	134	1,13	
12	132	0,40	121	1,09	3,04	148	0,55	149	1,16		159	0,59	143	1,07	
25	124	0,42	135	1,02		147	0,57	153	1,07	2,95	150	0,60	160	1,03	3,10
50	126	0,38	121	1,10	3,00	145	0,58	160	1,02	3,02	143	0,58	162	0,98	3,04
При 350°															
3	101	0,41	162	1,01	3,01	104	0,53	204	1,02	2,93	103	0,62	240	1,05	2,98
6	74	0,42	227	1,00		117	0,70	239	0,94		90	0,62	275	0,97	
12	66	0,41	248	1,00	3,00	111	0,75	273	0,89		93	0,67	288	1,01	
25	60	0,41	273	0,96		107	0,84	314	0,93	3,01	87	0,71	326	0,91	3,02
50	70	0,40	229	0,91	3,01	102	0,87	341	1,02	3,03	85	0,73	344	0,93	3,10

S — удельная поверхность, м²/г; V_с — предельный сорбционный объем пор, см³/г; d — диаметр пор, Å; n — состав, H₂O/Al₂O₃; γ_н — истинный удельный вес, г/см³. Исходная гидроокись: S* = 300 м²/г; V_с = V_с** = 0,17 см³/г; d = 23 Å; n = 2,60 H₂O/Al₂O₃; γ_н = 2,39 г/см³.

* Ксерогель, промытый осадок и осадок в маточном растворе были одного возраста и имели одну и ту же исходную величину удельной поверхности перед обработкой в автоклаве.

** Для всех образцов суммарный объем пор V_с был равен предельному сорбционному объему пор V_с и, таким образом, обработка гидроокиси, не привела здесь к появлению макропор.

ксерогеля. При этом обработка осадков сопровождается постепенным ростом объема пор гидроокиси по мере повышения температуры обработки. Для ксерогеля увеличение объема происходит в основном при 150°, после чего при дальнейшем повышении температуры объем пор остается практически без изменения.

Исследование полученных гидроокисей рентгеновским методом показало, что гидротермальная обработка вызывает превращение Al(OH)₃ в бемит (2, 3). Нами установлено, что этот фазовый переход и связанный с ним процесс дегидратации гидроокиси идут достаточно быстро при температуре 150°, при которой они в основном и завершаются.

Пористые тела с большой поверхностью являются системами термодинамически неравновесными. В гидротермальных условиях начинают быстро идти процессы, обусловленные стремлением системы к уменьшению свободной поверхностной энергии. Для силикагеля это приводит к уменьшению его поверхности (4-7). При этом объем пор ксерогеля остается постоянным (4). В случае гидроокиси алюминия одновременно имеют место еще и фазовые превращения, которые могут вызвать увеличение поверхности и объема пор системы (8, 9). Действительно, как показано в настоящей работе, увеличение поверхности гидроокиси и объема пор ксерогеля происходит при 150° — температуре перехода тригидроксида в бемит. В дальнейшем, при повышении температуры, когда фазовые превращения отсутствуют, единственным процессом в механизме

старения гидроокиси является процесс растворения — осаждения, обуславливающий уменьшение поверхности системы. В то же время объем пор ксерогеля в этом температурном интервале остается неизменным. Монотонное увеличение объема пор с ростом температуры обработки осадков связано с тем, что растворенная гидроокись осаждается в местах контактов между частичками осадка, что делает систему более жесткой и менее сжимаемой при сушке (⁶, ⁷).

Резкое уменьшение удельной поверхности гидроокиси в результате обработки промытого осадка при 100° можно объяснить уплотнением частиц осадка — своеобразной коагуляцией. При этой температуре силы отталкивания между первичными коллоидными частицами гидроокиси, рыхло упакованными в частицах осадка, преодолеваются благодаря увеличению их кинетической энергии. Вследствие этого первичные частицы сближаются и слипаются, что и приводит к резкому уменьшению удельной поверхности гидроокиси. В маточном растворе такая коагуляция не происходит, вероятно, из-за того, что в щелочной среде на поверхности частиц гидроокиси сильно развит двойной электрический слой, препятствующий их сближению.

Приведенные механизмы текстурных превращений гидроокиси алюминия являются общими и для других систем. Располагая диаграммой состояния $\text{MeO} - \text{H}_2\text{O}$, можно заранее предвидеть увеличение поверхности системы и изменение объема пор ксерогеля (увеличение или уменьшение) в гидротермальных условиях при температурах фазовых переходов. Увеличение поверхности в результате фазового перехода и связанной с ним дегидратации или регидратации должно зависеть от особенностей текстуры пористого вещества и может быть весьма значительным. Так, например, в результате гидротермальной обработки при 150° $\text{Al}(\text{OH})_3$ с поверхностью 35 м²/г произошло увеличение поверхности системы до 190 м²/г; обработка при 100° Al_2O_3 с поверхностью 110 м²/г привела к увеличению поверхности у полученной при этом гидроокиси до 370 м²/г. В тех случаях, когда фазовые превращения отсутствуют, должно наблюдаться только монотонное уменьшение поверхности системы и постоянство объема пор ксерогеля. Такая картина наблюдалась нами в специальных опытах по гидротермальной обработке ксерогеля бемита в температурном интервале 150—300°, где он является устойчивой модификацией.

Таким образом, в гидротермальных условиях изменения текстуры гидроокиси алюминия (и в других системах $\text{MeO} - \text{H}_2\text{O}$) определяются идущими в этих условиях процессами растворения — осаждения и фазовых превращений. При этом увеличение поверхности системы и изменение объема пор ксерогелей обуславливаются фазовыми превращениями.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
13 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ U. Steinicke, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 338, 78 (1965). ² K. Torkar, H. Worel, Monatsh. Chem., 88, 739 (1957). ³ K. Torkar, H. Krischner, Monatsh. Chem., 91, 768 (1960). ⁴ Н. В. Акшинская, В. Е. Безногова и др., ЖФХ, 36, 2277 (1962). ⁵ Н. В. Акшинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, ЖФХ, 38, 488 (1964). ⁶ В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Колл. журн., 27, 279 (1965). ⁷ В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Укр. хим. журн., 31, 1149 (1965); 31, 1253 (1965). ⁸ M. Prettre, V. Imelik et al., Angew. Chem., 65, 549 (1953). ⁹ Т. С. Винникова, В. Л. Дзиско и др., Кинетика и катализ, 9, 1331 (1968).