

Винахід відноситься до хімічної промисловості, а точніше - до технології виробництва високочистих гранульованих широкопоруватих (мезо- та макропоруватих) матеріалів для використання їх в якості носіїв гетерогенних каталізаторів та в хроматографії.

Відомий спосіб отримання широкопоруватого аеросилогелю з мікросферичною формою гранул розміром 0,1-0,8мм, що включає змішування аеросилу (пірогенного диоксиду кремнію) з дистильованою водою, розпилювальну сушку отриманої дисперсії з одержанням сухого ксерогелю, гідротермальну обробку ксерогелю (аеросилогелю) при 100-380°C і тиску 1-400атм. протягом 24 годин, під сушку одержаного продукту в камерній сушильці, прожарювання в середовищі повітря або водяної пари при температурі 750-1000°C для підвищення механічної міцності гранул [1]. Цей спосіб дуже складний (багатостадійний) та енерговитратний. Він дає змогу отримати зразки з питомою поверхнею $S=2-300\text{м}^2/\text{г}$, питомим об'ємом пор $V=1,52\text{мл/г}$ та середнім розміром пор $d=30-2000\text{нм}$. Такий питомий об'єм пор, а відповідно і адсорбційна ємність, не завжди достатні для застосування цього аеросилогелю як носія в деяких варіантах хроматографії (афінна, гель-проникна, для розділення та іммобілізації біополімерів, при використанні в ролі носіїв гетерогенних каталізаторів). Крім того, матеріали з гранулами вказаного вище розміру не завжди годяться для гетерогенного каталізу, де найчастіше необхідні гранули розміром декілька мм.

Згідно з іншим способом аеросил диспергують в 0,5-2% водні розчини аміаку і отриману дисперсію піддають гідротермальній обробці при температурі 150-250°C, після чого сушать при 200°C [2]. В результаті такої обробки утворюється продукт з питомим об'ємом пор до 2,0мл/г та розміром пор до 155нм. Але такі носії мають невисоку механічну міцність. Крім того, спосіб не забезпечує одержання кремнеземних носіїв в гранульованій формі.

Найближчим за технічною суттю та досягнутим результатом до способу, який пропонується, є спосіб одержання аеросилогелю, згідно з яким аеросил попередньо обробляють газозов'язаною аміаком чи алкіламіном при тиску 0,1-4кг/см² або рідкофазно 3-20% водними розчинами аміаку чи алкіламіну при температурі 60-250°C, після чого аеросил змішують з водою при співвідношенні по масі тверда фаза/рідина 0,2-0,45, отриману дисперсію формують екструзією у вигляді гранул, обдувають вологі гранули порошком аеросилу, сушать їх при 200-350°C протягом 6 годин, піддають гідротермальній обробці тривалістю 4-6 годин при 180-220°C, повторно сушать гранули і проводять їх термообробку при 600-900°C для підвищення механічної міцності [3]. Як видно, такий технологічний процес складний, багатостадійний та енергомісткий, хоч і дає змогу одержати зразки з розміром пор до 1750нм. Недоліком є і те, що питомий об'єм пор гранул і, відповідно, адсорбційна ємність їх недостатньо високі - не більше 1,75мл/г.

Таким чином як випливає з викладеного вище, розглянуті способи дають можливість приготувати кремнеземи з недостатньо високим питомим об'ємом пор (до 2мл/г). Недоліком також є те, що для підвищення механічної міцності гранул необхідна додаткова високотемпературна термообробка (600-900°C), що приводить до зменшення питомого об'єму пор, розміру пор та дегідроксилювання поверхні і, відповідно, - зниження її реакційної здатності. Крім того, жоден з розглянутих способів не дає змоги в процесі отримання аеросилогелю здійснювати хімічне модифікування поверхні органічними групами.

Задачею, на вирішення якої спрямований винахід, є розробка ефективної і економічної технології синтезу аеросилогелю шляхом її спрощення при одночасному збільшенні питомого об'єму пор та адсорбційної ємності продукту, хімічного модифікування поверхні і забезпечення високих механічних характеристик одержуваного матеріалу.

Розроблений для вирішення поставленої задачі спосіб одержання аеросилогелю дає можливість отримати технічний результат, що полягає в більш економічній та простій технології з меншими енергетичними витратами при досягненні кращих сорбційних та механічних характеристик продукту.

Суть запропонованого способу полягає в тому, що у відомому способі одержання аеросилогелю, який включає змішування аеросилу з рідиною наприклад дистильованою водою, з утворенням гідрогелю, формування його у вигляді гранул екструзією і гідротермальну обробку їх в автоклаві, згідно з заявленим винаходом, в автоклав завантажують вологий гідрогель, причому таку його кількість, в якій міститься летких компонентів не більше, ніж необхідно для створення в автоклаві рівноважного тиску при заданій температурі обробки. Як рідину використовують, зокрема, 1-5% водні розчини аміаку, водно-спиртові суміші, суміші кремнійорганічних сполук з водою. Тривалість нагрівання автоклаву до заданої температури може становити 0,5-2 години.

Завантаження в автоклав такої кількості вологого гелю, яка містить води більше, ніж потрібно для досягнення в автоклаві тиску насиченої водяної пари, призводить до того, що сушка гелю не буде завершена. При наважці вологого гелю, яка має в складі води менше, ніж необхідно для створення тиску насиченої водяної пари, скорочується час обробки у вигляді вологого гелю, а також тиск у автоклаві нижчий за тиск насиченої пари. Внаслідок цього продукт має менше значення питомого об'єму пор, ніж при обробці в атмосфері насиченої пари.

Використання концентрації аміаку нижче 1% недоцільне, оскільки практично не дає ефекту в порівнянні з дистильованою водою, а при концентрації вище 5% починаються відомі процеси пептизації гелю, що приводить до зниження питомого об'єму пор.

Тривалість нагрівання автоклаву до заданої температури менша, ніж 0,5 години, недоцільна, бо скорочує період гідротермальної обробки гранул у вигляді вологого гелю і, як наслідок, не дає змоги отримати достатньо високий питомий об'єм пор. Зростання тривалості нагрівання автоклаву до заданої температури більше 2 годин не приносить додаткового ефекту.

Суть винаходу пояснюється наведеними нижче прикладами, які підтверджують можливість здійснення заявленого способу.

В усіх прикладах масове співвідношення твердої фази, тобто аеросилу, до рідини складало 0,25, а саме: 25г аеросилу змішувалися зі 100г рідини, тобто вологість гелю в усіх випадках становила 75%.

Приклад 1. 3г вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та дистильованої води, які формують з допомогою шнекового екструдера з діаметром фільєри 3мм, завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають до температури 250°C (тиск насиченої пари складає 39,8атм) протягом 0,5 години та витримують при

цій температурі протягом 5 годин. Після охолодження автоклава та його розвантаження отримують 0,6г сухого аеросилогелю з такими характеристиками: питома поверхня $S=50\text{м}^2/\text{г}$, питомий об'єм пор $V=2,05\text{мл}/\text{г}$, діаметр пор $d=164\text{нм}$, механічна міцність на роздавлювання $P=3,0\text{кГ}/\text{см}^2$.

Приклад 2. 6,5г вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та дистильованої води завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають протягом 0,5 години до температури 300°C (тиск насиченої пари складає 85,9атм), витримують при цій температурі протягом 4 годин, охолоджують та розвантажують. В результаті отримують 2,5г сухого аеросилогелю з такими показниками: $S=38\text{м}^2/\text{г}$, $V=2,36\text{мл}/\text{г}$, $d=248\text{нм}$, $P=2,84\text{кГ}/\text{см}^2$.

Приклад 3. 6,5 і вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та дистильованої води завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають протягом 2 годин до температури 300°C (тиск насиченої пари складає 85,9атм), витримують при цій температурі 4 години, охолоджують та розвантажують. В результаті отримують 2,5г сухого аеросилогелю, що має такі параметри: $S=44\text{м}^2/\text{г}$, $V=2,13\text{мл}/\text{г}$, $d=194\text{нм}$, $P=3,44\text{кГ}/\text{см}^2$.

Приклад 4. 6,5г вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та 3% водного розчину аміаку завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають протягом 0,5 години до температури 300°C (тиск насиченої пари складає 85,9атм), витримують при цій температурі 3 години, охолоджують та розвантажують. В результаті отримують 2,5г сухого аеросилогелю з такими характеристиками: $S=23\text{м}^2/\text{г}$, $V=2,12\text{мл}/\text{г}$, $d=369\text{нм}$, $P=2,89\text{кГ}/\text{см}^2$.

Приклад 5. 4г вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та суміші дистильованої води з н-бутанолом, що містить 20мас.% води, завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають протягом 0,5 години до температури 250°C (тиск насиченої пари складає 39,8атм), витримують при цій температурі 4 години, охолоджують та розвантажують. В результаті отримують 0,8г сухого аеросилогелю з такими показниками: $S=158\text{м}^2/\text{г}$, $V=2,86\text{мл}/\text{г}$, $d=72\text{нм}$, $P=2,55\text{кГ}/\text{см}^2$, концентрація бутоксильних груп на поверхні $C=0,66\text{ммоль}/\text{г}$.

Приклад 6. 4,2г вологих гранул гелю на основі аеросилу А-300 та суміші дистильованої води з гексаметилдисилазаном, що містить 25мас.% води, завантажують в автоклав об'ємом 50мл, автоклав нагрівають до температури 250°C (тиск насиченої пари складає 39,8атм) протягом 0,5 години, витримують при цій температурі 3 години, охолоджують та розвантажують. В результаті отримують 0,85г сухого аеросилогелю, який має такі параметри: $S=111\text{м}^2/\text{г}$, $V=2,92\text{мл}/\text{г}$, $d=105\text{нм}$, $P=3,05\text{кГ}/\text{см}^2$, концентрація триметилсилільних груп $C=0,35\text{ммоль}/\text{г}$.

Приклади 7-10. Аеросилогелі отримані аналогічним чином з використанням різних аеросилів та різних дисперсійних середовищ.

Параметри заявленого технологічного процесу і структурно-механічні характеристики зразків аеросилогелю, одержаних за прикладами 1-10, наведені в таблиці.

Особливістю способу є те, що гідротермальна обробка ведеться таким чином, що кількість вологого гелю, який завантажують в автоклав, повинна містити води не більше ніж необхідно для створення в автоклаві тиску насиченої водяної пари при заданій температурі. В результаті цього певний період здійснюють гідротермальну обробку матеріалу у вигляді вологого гелю (цей час залежить від швидкості нагрівання автоклаву до заданої температури), потім - у вигляді сухого ксерогелю. Як відомо з літератури [4, 5], під час першого періоду відбувається збільшення питомого об'єму пор та адсорбційної ємності (в запропонованому способі це збільшення особливо значне - до $2,05\text{-}3,04\text{мл}/\text{г}$), причому максимальний ефект досягається при тиску насиченої водяної пари, та сушка гелю, під час другого підвищення механічної міцності вже сухого ксерогелю при постійній величині питомого об'єму пор [6, 7]. Крім того, якщо в якості рідини використовуються водно-органічні суміші, одночасно відбувається хімічне модифікування поверхні. Таким чином, запропонований спосіб суміщає гідротермальну обробку вологого гелю, сушку, гідротермальну обробку сухого ксерогелю та хімічне модифікування поверхні що значно спрощує процес та зменшує енерговитрати.

В таблиці наведені характеристики аеросилогелів, отриманих нами запропонованим способом, а також шляхом гідротермальної обробки тих самих зразків у вигляді вологих гелів та сухих ксерогелів. Видно, що гідротермальна обробка у вигляді вологих гелів приводить до росту питомого об'єму пор тільки до $205\text{мл}/\text{г}$ (стовпчик 11 таблиці), що в $1,05\text{-}1,55$ разів менше, ніж для зразків отриманих по запропонованому способу (обробка у вигляді геля - ксерогеля, стовпчик 6). Механічна міцність гранул, одержаних при обробці вологих гелів, в 2-3 рази менша, ніж при обробці запропонованим способом (порівняйте стовпчики 8 та 13). Саме тому недоцільно завантажувати в автоклав вологого гелю таку кількість, яка містить води більше, ніж необхідно для створення в автоклаві тиску насиченої водяної пари при заданій температурі в такому випадку обробка буде здійснюватись тільки у вигляді вологого гелю без сушки, а одержаний продукт матиме гірші характеристики.

Після гідротермальної обробки сухих ксерогелів механічна міцність гранул практична така ж як для аеросилогелів, отриманих запропонованим способом (стовпчики 8 та 17), а питомий об'єм пор в 2 рази менший (стовпчики 6 та 15).

В таблиці також представлено показники аеросилогелів одержаних по способу-прототипу (рядки 11 та 12). Питомий об'єм пор для цих зразків не наведений в описі способу-прототипу з іншого боку, в літературі по отриманню подібних аеросилогелів - без гідротермальної обробки на стадії вологого гелю, а тільки на стадії сухого ксерогелю [1, 6-8] встановлено що значення питомого об'єму пор для них не перевищує $1,75\text{мл}/\text{г}$ тобто набагато менше ніж для аеросилогелів, отриманих запропонованим способом. Порівняння прикладів, наведених в таблиці, з врахуванням способу їх здійснення, демонструє також значне скорочення тривалості всього процесу: з 9-11 годин (без врахування стадії прожарювання, тривалість якої не вказується) для способу-прототипу до 3,5-6 годин в заявленому способі.

№	Тип аеросилу та вид рідини	Параметри обробки	Спосіб гідротермальної обробки	
			Гель-ксерогель (запропонований спосіб)	Гель

1	2	t, °C	Час нагрівання , год.	S	V	d	P	C	S	V	d	P	S
1	A-300, вода	250	0,5	50	2,05	164	3,00		131	1,72	53	1,02	60
2	A-300, вода	300	0,5	38	2,36	248	2,84	-	88	1,95	89	1,30	54
3	A-300, вода	300	2,0	44	2,13	194	3,44	-	93	2,01	86	1,12	54
4	A-300, 3% аміак	300	0,5	23	2,12	369	2,89	-	63	1,91	121	1,05	25
5	A-300, 20% вода з н- бутанолом	250	0,5	158	2,86	72	2,55	0,66					
6	A-300, 25% вода і гексаметилдисіазаном	250	0,5		2,92	105	3,05	0,35					
7	A-300, 2% аміак	400	0,5	10	3,04	1216	2,39	-	35	1,95	223	0,65	6
8	A-175, вода	300	0,5	26	2,90	446	2,9,2	-	72	2,02	112	0,95	21
9	A-175, вода	300	2,0	25	2,98	477	2,76	-	81	2,05	101	0,81	21
10	A-300, 25% вода і гексаметилдисилоксано м	250	0,5	176	2,80	493	2,90	0.37					
11	A-175, 10% аміак												
12	A-380, вода												

Аеросилогелі, отримані за способом-прототипом

Джерела інформації:

1. А.с. СССР 264369, МКИ C01b 33/14. Способ приготовления аэросилогелей / А.В. Киселев, Г.Л. Кустова, Б.А. Липкинд, Ю.С. Никитин. - Оpubл. 15.10.75. Бюл. №38.
2. А.с. СССР 1529620, МКИ C01B 33/158. Способ получения аэросилогеля, используемого в качестве носителя в жидкостной хроматографии, с диаметром пор не менее 60нм / В.В. Сидорчук, В.А. Тертых, Р.В. Сушко, А.А. Чуйко - Заявл. 11.12.87.
3. А.с. СССР 963950, МКИ C01B 33/158. Способ получения аэросилогеля / И.Ф. Миронюк, М.И. Хома, В.М. Огенко и др. - Оpubл. 07.10.82, Бюл. №37 - прототип.
4. Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Вишнякова Г.П. Влияние способа приготовления на пористую структуру и прочность катализаторов и носителей. 1. Однороднокрупнопористые силикагели // Кинетика и катализ. - 1967. - Т. 8, №1. - С.193-197.
5. Сидорчук В.В., Тертых В.А. Синтез и модифицирование аэросилогелей // Укр. хим. журн. - 1991. - Т. 57, №10. - С.1077-1079.
6. Модифицирование структуры аэросилогеля / Н.К. Бебрис, А.В. Киселев, Ю.С. Никитин, Є.Б. Оганесян // Коллоид. журн. - 1978. - Т. 40, №1. - С.10-17.
7. Майданник Д.Г., Сидорчук В.В., Тертых В.А. Влияние условий синтеза на пористую структуру и механические свойства аэросилогелей с цилиндрической формой гранул // Журн. прикл. химии. - 1993. - Т. 66, №9. - С.2054-2058.
8. Майданник Д.Г., Сидорчук В.В., Тертых В.А. Влияние условий синтеза на пористую структуру и прочность аэросилогелей // Журн. прикл. химии. - 1991. - Т.64. №9. - С.1867-1870.