

рифмічним спаданням HCl від часу, що вказує на перший порядок кінетичного рівняння. Константа швидкості реакції складає $6.00 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Спостережуване на цьому етапі підвищення температури пояснюється певною екзотермічністю конденсаційних процесів, яку вже не може компенсувати залишкове виділення HCl.

Для порівняння доцільно розглянути кінетичну залежність спадання HCl у випадку гідролізу SiCl₄ водою (рис. 2, крива 3). Як і слід було очікувати з огляду на високу швидкість початкових стадій гідролізу тетрахлориду кремнію водою, на протязі вже першої хвилини витрачається 55 % SiCl₄ і утворюється консистентна дисперсія кремнезему. Температура реакційної суміші (рис. 2, крива 4) підвищується з 285 до 305 К (за рахунок екзотермічних процесів утворення силоксанових зв'язків і розчинення хлороводню залишковою водою).

За дві наступні хвилини зазначена консистентна дисперсія перетворюється на порошокподібну масу. Як і при гідролізі SiCl₄ соляною кислотою, на цих двох етапах спостерігається лінійне спадання HCl залежно від часу (рис. 2, крива 3). Однак значення констант швидкості реакції дещо більші, ніж у попередньому випадку, і для зазначених етапів складають відповідно $2.74 \cdot 10^{-3}$ і $9.93 \cdot 10^{-4} \text{ мол} \cdot \text{с}^{-1}$.

Температура за цей час знижується з 305 до 277 К. Значно більш динамічне спадання температури порівняно с солянокислотним гідролізом SiCl₄ пояснюється двома факторами — більш інтенсивним виділенням HCl та ендотермічним ефектом руйнування гідратних оболонок дисоційованих і недисоційованих молекул SiCl₄, котрий дещо компенсується екзотермічним ефектом моляризації. Зазначимо, що другий з цих факторів не дає будь-яких внесків у тепловий баланс процесів гідролізу

SiCl₄ концентрованою соляною кислотою, оскільки в цьому випадку відбувається повна компенсація ефектів гідратації молекул HCl та дегідратації відповідних аквакомплексів.

Таким чином, нами встановлена можливість синтезу непоруватих склоподібних зразків кремнезему і досліджені особливості процесів гідролізу тетрахлориду кремнію водою та розчинами соляної кислоти за умов стехіометричного співвідношення компонентів.

РЕЗЮМЕ. Предложен перспективный метод получения непористого кремнезема со структурой кварцевого стекла, который не требует значительных энергетических затрат. Проанализированы особенности гидролиза тетрахлорида кремния раствором соляной кислоты при стехиометрическом соотношении SiCl₄ и H₂O. Дано пояснение температурным эффектам химических превращений в реакционной среде.

SUMMARY. A perspective technique that does require considerable energy consumption was proposed for preparation of quartz-glass-like non-porous silica. The peculiarities for silicon tetrachloride hydrolysis with hydrochloric acid solution with stoichiometric SiCl₄ to H₂O ratio were analyzed in details. The effect of reaction media temperature on chemical transformations is clarified.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. -М.: Мир, 1982.
2. Шабанова Н. В. // Коллоид журн. -1996. -58, № 1. -С. 115—122.
3. Горюхов И. А., Андреев И. Ф. Неорганические бескислородные соединения кремния. -Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
4. Hoebbel D., Wieker W. et al. // Z. Anorgan. Aligem. Chem. -1974. -405, № 1. -S. 163—167.
5. Hoebbel D., Wieker W. et al. // Ibid. -1977. -428, № 1. -S. 43—48.
6. Iler R. // J. Phys. Chem. -1953. -57, № 4. -P. 604—607.
7. Goto K. // J. Chem. Soc. -Japan. Pure Chem. Sect. -1955. -76, № 6. -P. 729—737.
8. Богданова В. И. // Изд. СО АН СССР. Сер. хим. -1970. -5, № 1. -С. 89—94.
9. Андрианов Е. А. Кремнийорганические соединения. -М.: Госхимиздат, 1955.

МНТК "Институт хімії поверхні", Калуш

Надійшла 28.05.98

УДК 541.183:543.554

А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Рассмотрены методы априорного расчета сорбционных равновесий неорганических летучих гидридов на синтетических активных углях. Рассчитаны изотермы адсорбции моносилана, диборана, фосфина и арсина на различных углях и проведена оценка селективности процессов сорбционного разделения смесей летучих гидридов. Проанализированы пути подбора активных углей для сорбционной очистки летучих гидридов от микропримесей.

Активные угли (АУ) широко используются для глубокой очистки технологических газов [1, 2],

а также для решения ряда важных задач микроэлектроники [3, 4]. Известно, что синтетические АУ,

© А. А. Багреев, А. В. Ледовских, Ю. А. Тарасенко, 2000

получаемые из некоторых типов пористых сополимеров, обладают уникальными поглотительными свойствами по отношению к летучим гидридам (ЛГ) [5, 6].

В настоящей работе представлены результаты априорной оценки закономерностей сорбции ЛГ (V_2H_6 , SiH_4 , PH_3 , AsH_3) синтетическими АУ, возможности разделения смесей ЛГ и выявления причин селективности этого процесса.

В качестве модельных адсорбентов были выбраны синтетические АУ сферической грануляции, получаемые на основе сополимеров пиридина, стирола и дивинилбензола (СКН и СКС); они выгодно отличаются от технических АУ высокой механической прочностью, плавно регулируемой пористостью и низким содержанием примесей [7, 8]. Для оценки характеристик пористой структуры выбранных АУ был применен метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота [1]. При расчетах была использована созданная нами специальная компьютерная программа "MICRO", которая позволяет обрабатывать экспериментальные изотермы на основе общепринятых методов современной теории адсорбции [9, 10].

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на синтетических АУ СКНП-2, СКС-2 и СКН-2М, снятые при 77 К объемным методом. Полученные изотермы аппроксимировали уравнением Дубинина-Радушкевича (ДР) [11, 12]; при расчетах была введена поправка на величину адсорбции N_2 в мезопорах. Сопоставление экспериментальных точек изотерм адсорбции азота и значений, вычисленных по уравнению ДР, показывает, что средние отклонения лежат в пределах 2,9—8,0 %. Объем микропор (W_0), их поверхность ($S_{\text{микро}}$) и характеристическую энергию адсорбции (E_0) АУ рассчитывали на основе уравнения ДР. Определение площади поверхности мезопор синтетических АУ ($S_{\text{мезо}}$) проводили с использованием α_S -метода, основанного на сравнении изотермы адсорбции на исследуемом образце со стандартной изотермой, снятой на непористом сорбенте [13].

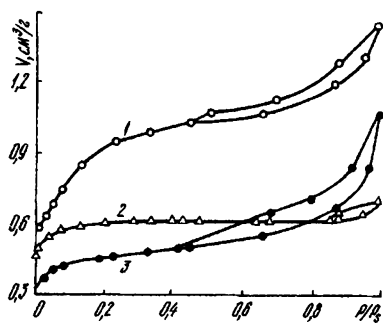


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на углях СКНП-2 (1); СКС-2 (2); СКН-2М (3) при 77 К.

Т а б л и ц а 1

Параметры пористой структуры синтетических активных углей

Параметр	Активный уголь		
	СКН-2М	СКНП-2	СКС-2
W_0 , см ³ /г	0,55	0,64	0,27
E_0 , кДж/моль	21,41	17,80	27,84
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	1010	870	570
$S_{\text{мезо}}$, м ² /г	64	340	400

Удельную поверхность АУ ($S_{\text{уд}}$) находили суммированием поверхности микро- и мезопор.

Полученные данные (рис. 1, табл. 1) свидетельствуют о развитой пористой структуре исследуемых АУ. Так, резкий подъем начальных участков на всех изотермах адсорбции (кривые 1—3) характеризует наличие микропористости, а подъем кривых при соотношении P/P_S , близком к 0,9—1,0, и широкие петли гистерезиса на десорбционных ветвях изотерм для углей СКНП-2 и СКС-2 (кривые 1, 2) свидетельствуют об их развитой мезопористости. Данные табл. 1 показывают, что выбранные АУ имеют высокую удельную поверхность (500—1000 м²/г), а угли СКНП-2 и СКС-2 имеют значительную (300—400 м²/г) поверхность мезопор. Характеристическая энергия адсорбции, оказывающая существенное влияние на крутизну изотермы в области низких давлений, изменяется в ряду: СКНП-2 < СКН-2М < СКС-2.

Изучение равновесий в адсорбционных системах АУ—ЛГ проводили в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [11]. Расчетный метод построения изотерм основан на принципе температурной инвариантности характеристических кривых адсорбции и подобия изотерм адсорбции индивидуальных веществ [14, 15]. Такой подход позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции стандартного газа или пара (например, азота или бензола) при температуре T_1 вычислить изотерму адсорбции другого газа или пара при температуре T_2 . Изотермы адсорбции ЛГ на углях рассчитывали по уравнению ДР [11, 12]. Параметры ЛГ: мольный объем (V_0), давление насыщенного пара (P_S), коэффициент активности (γ), летучесть (f_S) и коэффициент подобия по бензолу (β), необходимые для построения изотерм адсорбции, вычисляли, исходя из их физико-химических свойств (молекулярная масса, температура кипения, плотность, критические параметры, парахор). Эти данные представлены в табл. 2.

На рис. 2 в качестве примера приведены расчетные (293 К) изотермы адсорбции фосфина на трех выбранных углях. Здесь взаимное расположе-

Параметры летучих гидридов для расчета изотерм адсорбции (293 К)

Летучий гидрид	$V_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$P_s, \text{МПА}$	γ	$f_s, \text{МПА}$	β
AsH ₃	47.71	1.493	0.84	1.254	0.51
PH ₃	45.88	3.504	0.73	2.560	0.46
SiH ₄	55.04	6.696	0.58	3.884	0.50
B ₂ H ₆	63.11	4.266	0.65	2.773	0.60

ние изотерм определяется совместным влиянием характеристической энергии адсорбции и объема микропор АУ. При малых давлениях PH₃ ход и крутизна изотерм зависят в основном от величины E_0 (коэффициенты подобия для PH₃, AsH₃ и SiH₄ близки). С увеличением давления влияние E_0 на ход изотерм становится менее заметным, но возрастает роль W_0 . При стремлении $P/P_s \rightarrow 1$ предельные величины адсорбции фосфина на АУ располагаются в ряд: СКН-2М > СКНП-2 > СКС-2, причем эта последовательность сохраняется для всех ЛГ.

Влияние физико-химических свойств адсорбатов прослеживается на рис. 3, где в качестве примера приведены расчетные изотермы адсорбции (293 К) AsH₃, PH₃ и SiH₄ на угле СКНП-2. Взаимное расположение изотерм определяется величинами давления насыщенного пара, летучести и мольного объема адсорбата — сорбция уменьшается в ряду AsH₃ > PH₃ > SiH₄ антибатно величинам P_s и f_s этих гидридов (табл. 2).

Выполненные расчеты показывают, что адсорбцию ЛГ можно регулировать за счет выбора адсорбента, а различие во взаимном расположении изотерм адсорбции указывает на возможность отделения ЛГ друг от друга.

Оценку селективности процесса очистки ЛГ на углеродных сорбентах проводили в рамках стехиометрической теории адсорбции (СТА), развитой в работах А. М. Толмачева [16]. Наиболее важными технологическими характеристиками процесса

глубокой очистки основного вещества (В) от микропримеси (А), определяющими его селективность, являются коэффициенты разделения (α) и распределения ($\Gamma_{A(B)}$):

$$\alpha = \frac{C_A \cdot C_B}{C_A \cdot C_B}; \quad (1)$$

$$\Gamma_{(A)B} = \frac{C_{A(B)}}{C_{A(B)}}, \quad (2)$$

где C_i и C_i — концентрации компонентов смесей в адсорбционной и объемной фазах при равновесии соответственно, причем $\Gamma_{A(B)} \neq f(C_A, C_A)$ при $C_A \rightarrow 0$.

Нахождение α и $\Gamma_{A(B)}$ прямыми экспериментальными методами обычно представляет довольно трудную задачу, но разработаны способы априорного расчета этих величин для адсорбционных систем на основе минимальной экспериментальной информации [17, 18]. Согласно СТА [16], процесс адсорбции смеси веществ А и В рассматривается как совокупность квазихимических реакций между молекулами адсорбата (А и В) и адсорбционными центрами R адсорбента:



и соответствующих процессов конкурентной сорбции:



где m_A и m_B — числа молей индивидуальных веществ, а $m = m_A/m_B$.

Расчеты значений α и $\Gamma_{A(B)}$ для смесей ЛГ А—В проводили по изотермам адсорбции основного вещества (В) и значениям коэффициента Генри индивидуальных веществ (Γ_i), численные значения которых находили с использованием ТОЗМ (метод Дубинина—Кадлеца [19]). Значения коэффициентов Генри для каждого ЛГ в ряду рассматриваемых

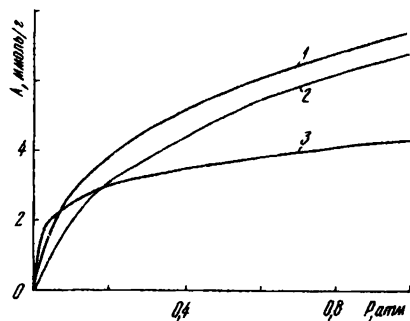


Рис. 2. Расчетные изотермы адсорбции фосфина на углях СКН-2М (1), СКНП-2 (2), СКС-2 (3) при 293 К.

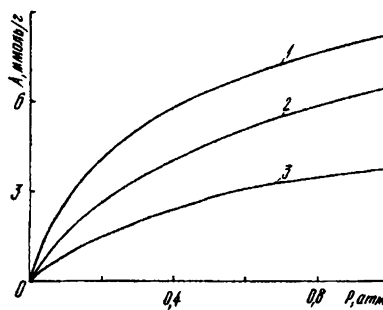


Рис. 3. Расчетные изотермы адсорбции арсина (1), фосфина (2), силана (3) на угле СКНП-2 при 293 К.

углеродных адсорбентов изменяются в последовательности СКНП-2 < СКН-2М < СКС-2 (табл. 3), которая отвечает увеличению характеристической энергии адсорбции этих АУ (табл. 1). Влияние объема микропор углей сказывается на коэффициенте Генри значительно слабее, чем их характеристическая энергия адсорбции. Поэтому, несмотря на то, что уголь СКНП-2 превышает СКС-2 по W_0 и лишь в 1.6 раза уступает ему по величине E_0 , крутизна изотерм в области низких концентраций (рис. 2) и соответствующие значение Γ_i (табл. 3) на угле СКС-2 оказываются значительно выше, чем на СКНП-2.

Расчетные величины α , $\Gamma_{A(B)}$ и количества (M) очищаемого целевого продукта представлены в табл. 4, откуда следует, что с помощью синтетического АУ возможна эффективная сорбционная очистка силана от AsH_3 , PH_3 , B_2H_6 и фосфина от AsH_3 и B_2H_6 . При сравнении разных АУ по α и M следует отдать предпочтение углям типа СКС-2 с наиболее высокой характеристической энергией адсорбции в микропорах.

Кроме того, расчеты показывают, что уменьшение концентрации целевого вещества (ЛГ) в очищаемых смесях от 100 до 5 % разбавлением ЛГ

Т а б л и ц а 3

Индивидуальные коэффициенты Генри (Γ_i , л/кг) летучих гидридов на синтетических углях (293 К)

Летучий гидрид	Активный уголь		
	СКН-2М	СКНП-2	СКС-2
AsH_3	3410	840	56600
PH_3	1740	430	26800
SiH_4	790	205	10600
B_2H_6	7120	1010	385000

Т а б л и ц а 4

Показатели селективности процесса сорбционной очистки летучих гидридов на угле СКС-2 ($T=293$ К, $P_B=0.1$ МПа)

Смесь		$\Gamma_{A(B)}$, л/кг	M , моль/кг	α
A	B			
PH_3	SiH_4	446	20	6
AsH_3	SiH_4	800	36	10
B_2H_6	SiH_4	1380	60	18
AsH_3	PH_3	175	8	1.7
SiH_4	PH_3	13	0.6	0.13
B_2H_6	PH_3	180	8	1.8
B_2H_6	AsH_3	100	5	0.9
PH_3	AsH_3	70	3	0.6
SiH_4	AsH_3	8	0.4	0.07

инертными газами-носителями (Ar , N_2 и др.) приводит к увеличению значений $\Gamma_{A(B)}$ и M почти в два раза без заметного снижения коэффициента разделения. Отметим также, что при очистке гидридно-газовых смесей можно существенно уменьшить потери очищаемого ЛГ за счет уменьшения его поглощения углеродным сорбентом при малых парциальных давлениях. Таким образом, расчеты сорбционных равновесий и оценка селективности сорбции могут служить основой для создания оптимальных синтетических АУ и подбора условий глубокой очистки ЛГ от микропримесей.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто методи априорної оцінки розрахунку сорбційних рівноваг неорганічних летючих гідридів на синтетичному активованому вугіллі. Розраховано ізотерми адсорбції моносилану, диборану, фосфіну та арсину на різних типах активованого вугілля та проведено оцінку селективності процесів сорбційного розділення сумішей летючих гідридів. Проаналізовано шляхи підбору активованого вугілля для сорбційного очищення летючих гідридів від мікродомішок.

SUMMARY. In this paper the estimation of sorption equilibria of inorganic volatile hydrides on synthetic active carbons has been investigated. The adsorption isotherms of silane, diborane, phosphine and arsine on active carbons have been calculated on the basis of the theory of the volume filling of micropores. Using the methods of the stoichiometric theory of adsorption the selectivity of the purification of some volatile hydrides from microimpurities has been estimated. Apriori calculation of adsorption equilibria and selectivity may be used for the choice of the optimal adsorbents for purification of volatile hydrides.

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. -М: Химия, 1984.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л: Химия, 1984.
3. Егоров Е. П., Толмачев А. М., Федоров В. А. // Высокоочищенные вещества. -1988. -№ 2. -С. 31—43.
4. Стрелко В. В., Тарасенко Ю. А., Лавриненко-Омещинская Е. Д. // Высокоочищенные вещества. -1988. -№ 5. -С. 221—222.
5. Bagreev A., Tarasenko Yu., Strelko V. // Intern. Conf. "Carbon'94", Granada. -1994. -Abstr., -P. 826—827.
6. Tarasenko Yu., Bagreev A. // 3rd-World Conf. on Oxydation Catalysis. -San-Diego. -1997. -2-Abstr., K-10.
7. Никольцев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
8. Стрелко В. В., Коровин Ю. Ф., Картель Н. Т., Пузий А. М. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 11. -С. 1157—1162.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1970.
10. Дубинин М. М. // Докл. АН СССР. -1984. -275, № 6. -С. 1442—1446.
11. Дубинин М. М. // Журн. физ. химии. -1965. -39, № 6. -С. 1305—1317.
12. Дубинин М. М. // Докл. АН СССР. -1981. -261, № 2. -С. 399—402.
13. Jankowska H., Swiatkowski A., Choma J. Active Carbon. -Ellis Horwood Limited, 1991.
14. Дубинин М. М., Астахов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -№ 1. -С. 5—7.
15. Дубинин М. М. // Адсорбция в микропорах. -М.: Наука, 1983. -С. 186.
16. Толмачев А. М. // Успехи химии. -1981. -50, № 5. -С. 769—791.
17. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов

УДК 541.124

Л. П. Олексенко, В. К. Яцимирський, О. Ю. Болдирева, Д. Ю. Ляшенко

КАТАЛІЗ ЗАКРІПЛЕНИМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНИ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ВОДНЮ

Виявлено високу каталітичну активність іммобілізованих на поверхні кремнезему ацетилацетонатних комплексів платини з різним вмістом металу в реакції окислення водню при температурах, близьких до кімнатних. Одержані металокомплексні каталізатори мають максимальну активність у газових сумішах з надлишком кисню при співвідношенні $O_2:H_2 > 20$. Встановлено експериментальні факти, які свідчать про те, що перебіг реакції на металокомплексних каталізаторах відбувається за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Іммобілізація металокомплексних сполук на поверхні різноманітних носіїв дає можливість одержувати каталізатори нового типу для багатьох каталітичних реакцій. Синтез таких каталізаторів дозволяє широко варіювати вміст металу на поверхні — від ізолюваних іонів до кластерів.

Газофазні реакції окислення в присутності металокомплексних сполук завдяки наявності металу в них у вигляді іонів можуть обумовлюватися як поперемінними окисно-відновними процесами, так і радикально-ланцюговими. Тому металокомплексні каталізатори є цікавими об'єктами для з'ясування механізму гетерогенних каталітичних реакцій, а також для вивчення внесків різних стадій, що відбуваються на поверхні, в загальну схему перебігу каталітичної реакції.

Останнім часом дослідження закріплених комплексних сполук проводиться, в основному, для рідиннофазних каталітичних реакцій [1—3], а газофазні реакції окислення вивчені мало. Найбільш активними серед гомогенних металокомплексних каталізаторів реакцій окислення є β -дикетонати металів змінної валентності [4—6]. Платинові метали, в свою чергу, теж є високоактивними каталізаторами багатьох газофазних реакцій.

Тому можна було чекати, що гетерогенізовані ацетилацетонатні комплекси платини будуть активними каталізаторами реакцій окислення в газовій фазі, зокрема, в реакції окислення водню молекулярним киснем як модельної реакції для вивчення впливу будови активного центру на каталітичну активність.

Дійсно, раніше [7] нами було показано, що іммобілізований на поверхні кремнезему (силохром "С-120") ацетилацетонат платини з малим вмістом металу (0.024 % Pt) має більш високу каталітичну активність в реакції окислення водню, ніж нанесе-

ний на цей носій з таким же вмістом металу платиновий каталізатор, який готувався методом просочування. При температурах, близьких до кімнатних, на металокомплексному каталізаторі спостерігається повне окислення водню, в той час як на нанесеному каталізаторі водень окислюється повністю при температурі 335 °С. Було встановлено, що каталізатор може знаходитися в двох станах — низькоактивному і високоактивному, причому високоактивний стан зберігається досить довго — протягом 5—7 днів, тобто, каталізатор проявляє ефект "пам'яті поверхні" до раніше проведеної реакції.

Було цікаво встановити вплив кількості металу в іммобілізованих ацетилацетонатних комплексах на їх каталітичну активність, а також дослідити гетерогенізовані сполуки платини в газових сумішах з різним співвідношенням водню та кисню.

Гетерогенізацію ацетилацетонатів платини проводили на поверхні кремнезему методом хімічної зборки. Закріплені ацетилацетонатні комплекси платини одержували при взаємодії кремнезему, що містить хімічно закріплені ацетилацетонатні групи, з розчином платинохлористоводневої кислоти H_2PtCl_6 різної концентрації. Кількість платини в одержаних комплексах визначали атомно-абсорбційним методом по різниці їх концентрацій у розчинах до і після реакції комплексоутворення. Вміст платини в гетерогенізованих металокомплексах склав 0.024, 0.064 і 0.64 % Pt.

Каталітичну реакцію окислення водню молекулярним киснем на одержаних іммобілізованих ацетилацетонатах платини вивчали в проточних умовах з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Розділення газів (O_2 , H_2) здійснювали на колонці, яка заповнена активованим вугіллям СКТ з нанесеним на нього $NiSO_4$ (довжина колонки $l=3$ м, швидкість газу-носія $v_{Ar}=40-60$ мл/хв,