

## Получение высококонцентрированных обратимых кремнезольей

*И.А. Новикова*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 0209, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Представлена оригинальная методика получения высококонцентрированных обратимых кремнезольей с малыми размерами частиц дисперсной фазы (около 10 нм), которые могут быть использованы в нефтехимии для получения катализаторов, высокомолекулярных цеолитов, адсорбентов для гидроочистки и др. В результате проведенного исследования разработан способ, который позволяет получать устойчивые во времени по основным параметрам (величине рН, дисперсному составу, среднему диаметру частиц) обратимые кремнезоли с широким спектром концентраций по  $\text{SiO}_2$  (от 1 до 95 %) благодаря использованию СВЧ-нагрева на стадии конечной сушки.

В последнее время все больший научный и практический интерес вызывают высококонцентрированные гидрозоль кремнезема. Это связано, прежде всего, с широким распространением кремнезема в природе, его безвредностью (в организме человека и животных не накапливается), а также с возрастающими возможностями его использования в различных отраслях промышленности, в частности, в нефтехимии в качестве сырья для получения адсорбентов, носителей катализаторов, высокомолекулярных цеолитов и во многих других случаях. В зависимости от целевого назначения синтезируемые концентрированные гидрозоль кремнезема различаются размерами частиц дисперсной фазы, их концентрацией, дисперсионной средой, модификаторами поверхности, природой стабилизатора и т.д.

Настоящее исследование направлено на получение высококонцентрированного обратимого кремнезоля с малым размером частиц (около 10 нм).

Производство высококонцентрированных кремнезольей базируется на использовании прямого термического нагрева на стадии высушивания. Проблемы этого процесса следующие:

а) сложность создания экономически целесообразной технологии, которая позволила бы избегать необратимого гелеобразования вследствие неизбежных локальных перегревов среды, что делает кремнезоль непригодным для дальнейшего использования;

б) высушивание кремнезольей до порошкообразного состояния прямым термическим нагревом приводит к образованию частиц с характерными размерами, превышающими 100 нм. Для использования кремнезоля в качестве носителя катализатора необходимо, чтобы размер частиц исходного кремнезоля не превышал 10 нм, так как малые размеры частиц обеспечивают образование пор, которые не будут лимитировать перенос через них компонентов реакций [1].

Учитывая вышеизложенные недостатки термического нагрева, нами в процессе получения высококон-

центрированных обратимых кремнезольей с заданными свойствами на стадии их упаривания был применен способ СВЧ-сушки.

Применение СВЧ-нагрева, как известно, способствует интенсификации ряда технологических, в том числе и каталитических процессов, в частности, приводит к повышению выхода конечного продукта по сравнению с традиционными методами нагрева [2]. Это связано прежде всего с тем, что при СВЧ-нагреве источником тепла становится весь объем вещества, взаимодействующего с электромагнитным полем.

Предлагаемый способ получения обратимого кремнезоля необходимого качества осуществлялся в три стадии: синтез кремнезоля, его стабилизация и высушивание. При синтезе гидрозоль кремнезема применялся метод ионного обмена с использованием в качестве исходного сырья силиката натрия [3]. Получаемый золь отличается тем, что в нем отсутствуют посторонние электролиты и поэтому его можно легко стабилизировать. В качестве стабилизатора кремнезоля использовали катионы четвертичного аммония и алюминия при соотношении этих катионов (3,0...3,5) : 1.

Процесс сушки проводился в два этапа. На первом этапе водный раствор кремнезоля упаривался прямым термическим нагревом. При большом содержании воды в растворе такое упаривание не приводит к нежелательным изменениям структуры исходного материала (о них говорилось выше) и является более энергетически выгодным по сравнению с упариванием с помощью СВЧ-нагрева. После этого проводился наиболее ответственный этап – окончательное высушивание вещества с использованием СВЧ-излучения.

Эксперимент осуществлялся на одной из промышленных частот. Предварительно обезвоженный до концентрации 25 % по  $\text{SiO}_2$  субстрат помещался в резонаторную камеру в тefлоновом реакторе и подвергался СВЧ-сушке с использованием непрерывного режима генерации [4].

В результате такой обработки получен кремнезоль, обладающий 100%-й обратимостью: после высушивания до порошкообразного состояния он полностью снова диспергировал в воде, образуя коллоидный раствор с первоначальными параметрами.

**Основные параметры исходных кремнезоль и кремнезоль после высушивания и последующего диспергирования (стабилизатор: катионы четвертичного аммония и алюминия в соотношении (3,0...3,5) : 1)**

Название	Концентрация по SiO <sub>2</sub> , %	pH	Диаметр частиц, нм
Кремзоль до высушивания	25	11,9	8
после высушивания и последующего диспергирования	25	12,0	10

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан способ, позволяющий получать устойчивые во времени по основным параметрам (величине pH, дисперсному составу, среднему диаметру частиц) обратимые сухие кремнезоли с широким спектром концентраций по SiO<sub>2</sub> (от 1 до 95 %) благодаря использованию СВЧ-упаривания на стадии окончательной сушки.

Предварительные оценки позволяют утверждать, что он экономически целесообразен и перспективен для промышленной реализации.

### Література

1. Фролов Ю.Г., *Получение и применение гидрозоль кремнезема*, Москва, МХТИ, 1979, Вып. 107, 65.
2. Westway K., Gedye R., The question of specific activation of organik reaction by microwaves, *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 1995, **30** (4), 219–230.
3. А.Н. Федосеев, Е.Н. Лебедев, А.И. Горбунов, Получение и применение гидрозоль диоксида кремния, *Обзор. Инф., Сер. "Элементоорганические соединения и их применение"*, Москва, НИИТЭХИМ, 1987, 6–7.
4. Бортышевский В.А., Кашковский В.И., Новикова И.А. и др., *СВЧ-техника и теле-коммуникационные технологии, Тез. докл. 10-й Междунар. конф.*, Севастополь, 2000, 537.

Поступила в редакцию 27 октября 2000 г.

## Отримання висококонцентрованих оборотних кремнезоль

*І.О. Новікова*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Представлена оригінальна методика одержання висококонцентрованих оборотних кремнезоль з малими розмірами частинок дисперсної фази (близько 10 нм), що можуть бути використані в нафтохімії для отримання каталізаторів, високомодульних цеолітів, адсорбентів для гідроочистки та ін. В результаті проведеного дослідження розроблено спосіб, який дозволяє одержувати стійкі у часі за основними параметрами (величині pH, дисперсному складу, середньому діаметру частинок) оборотні кремнезоли з широким спектром концентрацій по SiO<sub>2</sub> (від 1 до 95 %) завдяки використанню СВЧ-нагрівання на стадії кінцевої сушки.

## The Synthesis of Highconcentrated Reversible Silica Sols

*I. A. Novikova*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The original method of high-concentrated reversible silica sols obtaining has been presented that found wide use in different branches of industry. This method consists of three stages: the synthesis, the stabilization and silica sols drying. Microwave evaporation has been used at the stage of final drying. It helped to avoid some difficulties which could hardly be avoid when using traditional sources of heat. Obtained silica sol is entirely reversible, e.g. its dry powder disperses in water to 100 % extent forming initial colloidal solution. Method has been developed permitting to obtain stable reversible dry silica sol with wide spectrum of concentration owing to microwave evaporation on the final drying stage. Such silica sols are valuable materials for absorbents, high-silica zeolites and catalysts manufacturing. They are widely used in some stages of cracking and hydrorefining in the oil industry.