

# CHEMIA z. 42

P.3345/68

ZDZISŁAW CZARNY

**FIZYKO-CHEMICZNE BADANIA KATALIZATORÓW  
OTRZYMANYCH NA DRODZE MODYFIKOWANIA  
ŻELU KRZEMIONKOWEGO TLENKAMI METALI**

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A  
ZESZYT NAUKOWY Nr 213 – GLIWICE 1968**

## SPIS TREŚCI

	Str.
WPROWADZENIE . . . . .	3
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA . . . . .	4
1.1. Surowce . . . . .	4
1.2. Sposoby sporządzania żeli krzemionkowych . . . . .	6
1.3. Sposoby sporządzania katalizatorów . . . . .	7
1.4. Metody badań . . . . .	7
2. Własności żeli krzemionkowych . . . . .	12
2.1. Charakterystyka struktury porowatej żeli krzemionko- wych otrzymanych metodą hydrotermiczną . . . . .	12
2.2. Budowa powierzchni żelu krzemionkowego . . . . .	14
2.3. Własności katalityczne żelu krzemionkowego . . . . .	16
2.4. Nasycanie żeli krzemionkowych związkami metali . . . . .	18
3. Reakcje powierzchniowe żelu krzemionkowego z wodorotlen- kami i solami metali w roztworach wodnych . . . . .	18
4. Katalizatory otrzymane na drodze chemicznego modyfikowa- nia żelu krzemionkowego wodorotlenkami i uwodnionymi tlen- kami metali w roztworach wodnych . . . . .	25
4.1. Preparatyka katalizatorów . . . . .	25
4.2. Fizyko-chemiczne własności katalizatorów . . . . .	26
4.3. Aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego . . . . .	29
4.4. Katalizatory $Al_2O_3$ — żel krzemionkowy . . . . .	29
5. Katalizatory otrzymane na drodze nasycania żelu krzemionko- wego solami metali z następnym rozkładem termicznym do tlenków . . . . .	33
6. Katalizatory otrzymane przez wytrącanie wodorotlenków i tlen- ków metali w obecności żelu krzemionkowego . . . . .	42
6.1. Charakterystyka struktury porowatej katalizatorów . . . . .	43
6.2. Badania termograficzne i rentgenograficzne . . . . .	44
6.3. Własności kwasowo-zasadowe . . . . .	47
6.4. Badania widmowe w zakresie podczerwieni . . . . .	53
6.5. Aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego i krakingu kumenu . . . . .	57
DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI . . . . .	65
LITERATURA . . . . .	77

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 213



P.3345/68

ZDZISŁAW CZARNY

**FIZYKO-CHEMICZNE BADANIA KATALIZATORÓW  
OTRZYMANYCH NA DRODZE MODYFIKOWANIA  
ŻELU KRZEMIONKOWEGO TLENKAMI METALI**

**PRACA HABILITACYJNA Nr 71**

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 24. I. 1968 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Fryderyk Staub*

REDAKTOR DZIAŁU

*Iwo Pollo*

SEKRETARZ REDAKCJI

*Tadeusz Matula*

PJ157161

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Konarskiego 23

---

Nakł. 100+190 Ark. wyd. 4,5 Ark. druk. 5,6 Papier offsetowy kl. III. 70x100, 80 g  
Oddano do składu 9 3 1968 Podpis. do druku 18.4. 1968 Druk ukoń. w kwietniu 1968  
Zam. 568 2. 3. 1968 K-22 Cena zł 6,—

---

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

## W P R O W A D Z E N I E

Przedstawiona praca habilitacyjna obejmuje badania nad układami żel krzemionkowy - tlenek metalu, otrzymanymi na drodze chemicznej modyfikacji powierzchni żelu krzemionkowego wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami metali, względnie solami metali z następnym ich rozkładem do tlenków.

Według danych literaturowych fizyko-chemiczne własności katalizatorów  $Me_xO_y$  - żel krzemionkowy, otrzymanych na drodze chemicznej modyfikacji powierzchni żeli, badane były w ostatnich latach jedynie przez Hortona i Maatmana [1] oraz Dzisko, Borysową i Akimową [2].

W cytowanych publikacjach porównywana była wyłącznie aktywność w reakcji krakingu i własności kwasowo-zasadowe katalizatorów  $Al_2O_3 - SiO_2$ , otrzymanych przez współstrącanie i chemiczne modyfikowanie powierzchni żelu (nasycanie solami glinu z następnym rozkładem do tlenku).

Natomiast od lat pięćdziesiątych obserwuje się gwałtowny rozwój prac badawczych nad katalizatorami  $Al_2O_3 - SiO_2$  i pokrewnymi układami np.  $ZrO_2 - SiO_2$ ,  $MgO - SiO_2$  i in., otrzymanymi na drodze współstrącania, względnie poprzez "uszlachetnianie" naturalnych glinokrzemianów. W pracach tych stwierdzono, że aktywność katalizatorów  $Me_xO_y - SiO_2$  związana jest z istnieniem na ich powierzchni centrów kwasowo-zasadowych typu Lewisa i Brönsteda.

Geneza aktywnych centrów typu kwasowo-zasadowego oraz mechanizm ich katalitycznego działania nie są dotychczas w pełni wyjaśnione.

1) Myślą przewodnią przedstawionej pracy było przeto określenie genezy czynnych miejsc powierzchni katalizatorów typu  $Me_xO_y$  - żel krzemionkowy (gdzie Me - atom metalu) w powiąza-

niu z własnościami chemicznymi powierzchni żelu krzemionkowego i własnościami chemicznymi modyfikującego tlenku metalu.

2) W obrębie określonego układu badano wpływ struktury porowatej stosowanego żelu krzemionkowego, wpływ chemicznego modyfikowania jego powierzchni i zmian w ilościowym składzie chemicznym na budowę czynnych miejsc powierzchni katalizatorów i ich własności katalityczne.

Katalizatory typu:  $Me_xO_y - SiO_2$  są szeroko stosowane w przemyśle w reakcjach krakingu, odwodnienia, izomeryzacji, polimeryzacji itp. i posiadają dlatego doniosłe znaczenie praktyczne. Wynika stąd konieczność prowadzenia dalszych badań nad zdefiniowaniem własności fizykochemicznych katalizatorów typu kwasowo-zasadowego, a w szczególności tych własności, które decydują o ich aktywności katalitycznej.

Postanowiono prowadzić kompleksowe badania nad układami  $Me_xO_y - SiO_2$ , otrzymywanymi na drodze chemicznego modyfikowania powierzchni żelu tlenkami metali, celem zdefiniowania warunków preparatyki katalizatorów typu kwasowo-zasadowego o maksymalnej aktywności.

## C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

### 1.1. Surowce

Do sporządzania katalizatorów używano odczynników cz.d.a. produkcji Gliwickiej Fabryki Odczynników.

Stosowano następujące żele krzemionkowe jako składniki wyjściowe:

1) żel krzemionkowy firmy angielskiej L. Light Co Ltd., Colnbrock, dodatkowo oczyszczony przez trawienie 10% roztworem kwasu solnego w ciągu 4 godzin w temperaturze wrzenia, z następnym odmyciem od jonów  $Cl^-$ ,

2) żel krzemionkowy otrzymany w laboratorium z technicznego krzemianu sodowego oczyszczonego wg specjalnej metody (tablica 1),

Metody otrzymania i charakterystyka struktury porowej żeli krzemionkowych

Symbol serii żelu	Nr	Sposób sporządzenia preparatu wyśolowego	Warunki obróbki termicznej		Twierdzenia wiadośwa		Ogólna objętość porowa $V_B$ cm <sup>3</sup> /g	Średnia średnica $d = \frac{AV}{S}$	Objętość porowa $\geq 75 \text{ \AA}$ w %
			Ważność parowania wody (W) w %	Temp. tura (t) °C	Obciążenie na metodę Bzr $S_{\text{Bzr}}^2/\text{g}$	Przykładowa wartość na porowatność $\geq 75 \text{ \AA}$ $S_{\text{Bzr}}^2/\text{g}$			
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Seria A	1	Żel firmy L. Light Co. Ltd. Colubrcock, trzesiono 10% kwasem solnym (oz. d. s.) 4 godz. w temperaturze wrzenia, wytworzone woda do zgniku reakcji na jon Cl <sup>-</sup> suszono do stałej masy w 150°C. Następnie poddano go hydrotrominaznej obróbce wodą przez 7 godzin.	-	-	732	-	0,34	19	-
	2	Zawartość Na w żelu = 0,01%.	5	130	428	4	0,29	32	-
	3		10	130	278	4	0,33	50	-
	4		20	100	151	8	0,32	92	12,5
	5		40	225	126	35	0,30	110	97,5
	6		60	250	112	30	0,34	124	69,9
Seria B	1	Hydrożel dla serii B i C sporządzano identycznie w następujący sposób. Do roztworu 6% kwasu siarkowego wklepiano 6,5% roztwór krzemianu sodu do pH 3,5 ± 0,2. Dodawano aceton w ilości 1/3 obj. roztworu wódkiowego zsiębiano do 4°C, odczyniono do wykrywalnego wodzianu siarczynowego, odczyniono roztwór na kationicie w celu osiągnięcia stężenia Na i SiO <sub>2</sub> 0,0001. Następnie roztwór zagęszczano na 12 dni wodnej do 2/3 pierwotnej objętości i alkaliczowano i roztworem wodnym amoniaku do pH 4,5 - 5,0. W ciągu kilku minut nastąpiła syneresa.	-	-	431	11	0,81	70	8,3
	2	SCA Saria B żel suszono w 105°C do stałej masy i następnie poddawano hydrotrominaznej obróbce wodą przez 7 godzin.	5	130	188	108	0,85	160	57,7
	3	Seria Bj ulepszono w salkalicznie, podgrzewano do temperatury, w której przynosi par olejowy zawartej w galarecie osiągała żądane oświetlenie i utrzymywano w tych warunkach przez 4 godziny.	10	150	168	122	0,87	201	72,8
	4	Żel B <sub>1</sub> /C <sub>1</sub> otrzymano przez suszenie hydrożelu w 105°C do stałej masy. Zawartość Na w żelu serii B i C = 0,015	20	180	142	93	0,80	238	65,2
	5		40	225	88	57	0,86	384	65,2
	6		60	250	76	54	0,87	444	71,7
Seria C	1	Otrzymano galaretkę przemywano do zgniku reakcji na jony SCA Saria B żel suszono w 105°C do stałej masy i następnie poddawano hydrotrominaznej obróbce wodą przez 7 godzin.	-	-	-	-	-	-	-
	2	Seria Cj ulepszono w salkalicznie, podgrzewano do temperatury, w której przynosi par olejowy zawartej w galarecie osiągała żądane oświetlenie i utrzymywano w tych warunkach przez 4 godziny.	5	180	352	85	0,92	104	65,3
	3	Żel B <sub>1</sub> /C <sub>1</sub> otrzymano przez suszenie hydrożelu w 105°C do stałej masy. Zawartość Na w żelu serii B i C = 0,015	10 <sub>F</sub>	190	294	78	1,16	158	66,4
	4		20 <sub>F</sub>	230	210	70	1,20	228	68,2
	5		40 <sub>F</sub>	250	185	65	1,22	264	70,5
Seria D	1	Do wody destylowanej wklepiano przy energicznym mieszaniu czterochlorek krzemu do stężenia SiO <sub>2</sub> około 7% alkalizowano roztworem wodnym amoniaku do pH 4,5-5,0, przemywano do zgniku reakcji na jon Cl <sup>-</sup> , suszono do stałej masy w 105°C. Zawartość Na w żelu - ślady.	-	-	495	-	0,66	53	-
	2		5 <sub>w</sub>	130	220	-	-	-	-
	3		10 <sub>w</sub>	150	183	-	-	-	-

3) żel krzemionkowy otrzymany w laboratorium przez hydrolizę czterochlorku krzemu cz.d.a. w alkalizowanej wodzie, z następnym odmyciem od jonów  $\text{Cl}^-$ .

Wszystkie próbki żeli kontrolowano na zawartość jonów alkalicznych metali, stosując fotometr płomieniowy Karl Zeiss Jena Model 3.

## 1.2. Sposoby sporządzania żeli krzemionkowych

Dla zbadania wpływu struktury porowatej żelu krzemionkowego na kształtowanie się aktywnej powierzchni serii katalizatorów typu  $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$ , posługiwano się żelami o modelowanej strukturze porowatej.

Autor zaproponował [12] otrzymywanie dla celów katalizy żeli o różnej strukturze porowatej metodą hydrotermiczną, polegającą na działaniu na hydrożel lub żel parą wodną lub wodą pod zwiększonym ciśnieniem. W takiej metodzie sporządzania struktura porowata określonej serii żeli jest wyłącznie funkcją wywartego w czasie odwadniania ciśnienia.

Autor opracował dwa warianty obróbki termicznej żeli, szczególnie dogodne dla celów katalizy [13, 14]. Opracowane metody znalazły zastosowanie w pracach innych autorów [15]. W tablicy 1 zestawiono niektóre własności żeli, stosowanych w pracy, wraz z opisem metody preparatyki.

Etapy otrzymywania poszczególnych serii żeli (tablica 1) były następujące:

### Seria A

żel firmy L. Light Co. Ltd  $\longrightarrow$  trawienie kwasem solnym  $\longrightarrow$   
 $\longrightarrow$  wmywanie  $\longrightarrow$  OBRÓBKA TERMICZNA WODĄ, POD ZWIEKSZONYM  
CIŚNIENIEM  $\longrightarrow$  suszenie.

### Seria B

żel otrzymany z roztworu wodnego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  działaniem roztworu wodnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\longrightarrow$  wydzielanie  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$   $\longrightarrow$  oczyszczenie na kationicie  $\longrightarrow$  zagęszczanie  $\longrightarrow$  działanie wodnym roztworem  $\text{NH}_3$   $\longrightarrow$  syneresa  $\longrightarrow$  wmywanie  $\longrightarrow$  suszenie  $\longrightarrow$   
 $\longrightarrow$  OBRÓBKA WODĄ, POD ZWIEKSZONYM CIŚNIENIEM  $\longrightarrow$  suszenie.



### Seria C

hydrożel z serii B → OBRÓBKA TERMICZNA PARĄ WODNĄ POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM → suszenie.

### Seria D

hydroliza  $\text{SiCl}_4$  → alkalizacja wodnym roztworem  $\text{NH}_3$  → wymywanie → suszenie.

## 1.3. Sposoby sporządzania katalizatorów

Stosowano trzy metody preparatyki serii katalizatorów typu  $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$  (żel krzemionkowy).

### Metoda 1

Roztwór wodny wodorotlenku lub hydrolizowanej soli metalu + żel krzemionkowy → adsorpcja hydrolizowanych soli → wymywanie wodą → suszenie.

### Metoda 2

Nasycanie żelu krzemionkowego stężonym roztworem soli metalu → suszenie → prażenie w warunkach zapewniających rozkład termiczny soli metalu do tlenku metalu.

### Metoda 3

Roztwór wodny soli metalu + rozdrobniony żel krzemionkowy → wytrącanie wodorotlenku metalu wodnym roztworem  $\text{NH}_3$  → wymywanie wodą → suszenie.

Szczegółową preparatykę katalizatorów podano w tekście pracy.

## 1.4. Metody badań

### Charakterystyka struktury porowatej

Powierzchnię właściwą wyznaczano metodą BET za pomocą adsorpcji  $\text{N}_2$  w temperaturze ciekłego azotu. Przyjmowano, że jedna cząsteczka  $\text{N}_2$  zajmuje powierzchnię równą  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Wielkość  $P_0$  odpowiadającą prężności pary nasyconej azotu w warunkach pomiaru, wyznaczano empirycznie dla każdego oznaczenia. Ogólną objętość por katalizatorów określano z pomiaru tzw. gęstości rzeczywistej (względem toluenu) i pozornej (względem

dem rtęci) metodą piknometryczną. Wykonywano 3 równoległe oznaczenia.

Rozkład por dla większości preparatów oznaczono za pomocą porozymetru rtęciowego firmy Carlo-Erba Model AG/60, umożliwiającego pomiar kapilar o  $r$  od 75 do 75000 Å. Rozkład por preparatów, zawierających głównie kapilary o  $r < 75$  Å, wyznaczano z izotermy adsorpcji azotu wg metody opisanej przez Cronstona i Inkleya [3].

### Oznaczenia własności kwasowo-zasadowych powierzchni katalizatorów

Do oznaczenia stężenia czynnych miejsc kwasowych powierzchni stosowano metodę, polegającą na pomiarze pH obojętnego roztworu octanu amonu przed i po wymianie jonowej z powierzchnią próbki katalizatora. Metodę tą stosowano w wersji zaproponowanej przez Holma, Baileya i Clarka [4].

W wyniku własnych badań zwiększono dokładność pomiaru przez dobranie odpowiedniej wielkości próbki przeznaczonej do oznaczenia. Wykazano, że przy niskiej kwasowości należy stosować możliwie maksymalną wielkość próbki. Równocześnie wielkość próbki nie może osiągnąć wyznaczonej eksperymentalnie wartości granicznej, przy której następuje przesunięcie równowagi reakcji:  $\text{AcOH} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{AcONH}_4 + \text{H}^+$  w lewo. W tym bowiem wypadku oznaczone stężenie jonów wodorowych w roztworze octanu amonu nie odpowiada ilości centrów kwasowych na powierzchni próbki katalizatora, ulegających wymianie z jonem  $\text{NH}_4^+$ .

Stwierdzono, że dla żeli krzemionkowych naważki winny wynosić od 0,3 do 1,0 g, a dla katalizatorów stosowanych w pracy od 0,5 do 0,1 g na 25 ml roztworu octanu amonu. Pomiar pH roztworu octanu amonu wykonywano aparatem typu Ridan, umożliwiającym pomiary z dokładnością  $\pm 0,01$  pH. Dokładność oznaczenia przy zmianach pH w zakresie 6,5 do 7,5 wynosiła  $5 \cdot 10^{-7}$  ·  $[\text{H}^+]_g$  próbki. Wynik każdego oznaczenia jest średnią z trzech pomiarów.

Należy podkreślić, że omawiana metoda obejmuje tylko te czynne miejsca kwasowe, które w opisanych warunkach ulegają

wymianie. Poważnym ograniczeniem stosowalności metody jest rozpuszczalność szeregu preparatów w roztworze wodnym octanu amonu. Rozpuszczalność katalizatorów w roztworze octanu amonu kontrolowana była we wszystkich wypadkach. pK czynnych miejsc kwasowych powierzchni oznaczano metodą adsorpcji wskaźników z roztworu bezwodnego benzenu [5, 6].

#### Badania struktury i przemian fazowych

Do oznaczenia zmian w strukturze katalizatorów stosowano metodę termograficzną i rentgenograficzną. Analizę termograficzną wykonywano metodą termopary różnicowej przy szybkości ogrzewania  $10^{\circ}$  na minutę. Do pomiaru temperatury stosowano termoparę Pt-PtRh i rejestrator ek BC-10 mV. Różnicę temperatur mierzone przy pomocy termopary Ni-NiCr i rejestratora ek BC-2 mV. Analizę rentgenograficzną badanych próbek wykonywano metodą zdjęć proszkowych w komorze o średnicy 63 mm promieniowaniem Cu K $\alpha$ .

#### Oznaczenie powierzchniowych grup atomowych w żelu i katalizatorach

Dla charakterystyki budowy powierzchni żelu krzemionkowego oraz zmian wywołanych chemicznym modyfikowaniem stosowano metodę spektroskopii w podczerwieni, umożliwiającą identyfikację grup atomowych, związanych ze szkieletem żelu bądź z jego powierzchnią [7, 8].

Widma w podczerwieni badano w zakresie liczby falowej 650-8000  $\text{cm}^{-1}$  na dwustrumieniowym aparacie "Unicam". W tym celu badane próbki ucierano w moździerz agatowy, przesiewano przez sito o liczbie oczek 10000/ $\text{cm}^2$  i kalcynowano w żądanych temperaturach. Próbki umieszczano w ekzykatorze nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zalawano czterochlorkiem węgla lub olejem parafinowym, doprowadzono do konsystencji papki i nanoszono na krążek z bromku potasu. Czterochlorek węgla i węglowodory parafinowe absorbują się na powierzchni żelu wyłącznie fizycznie [9-11].

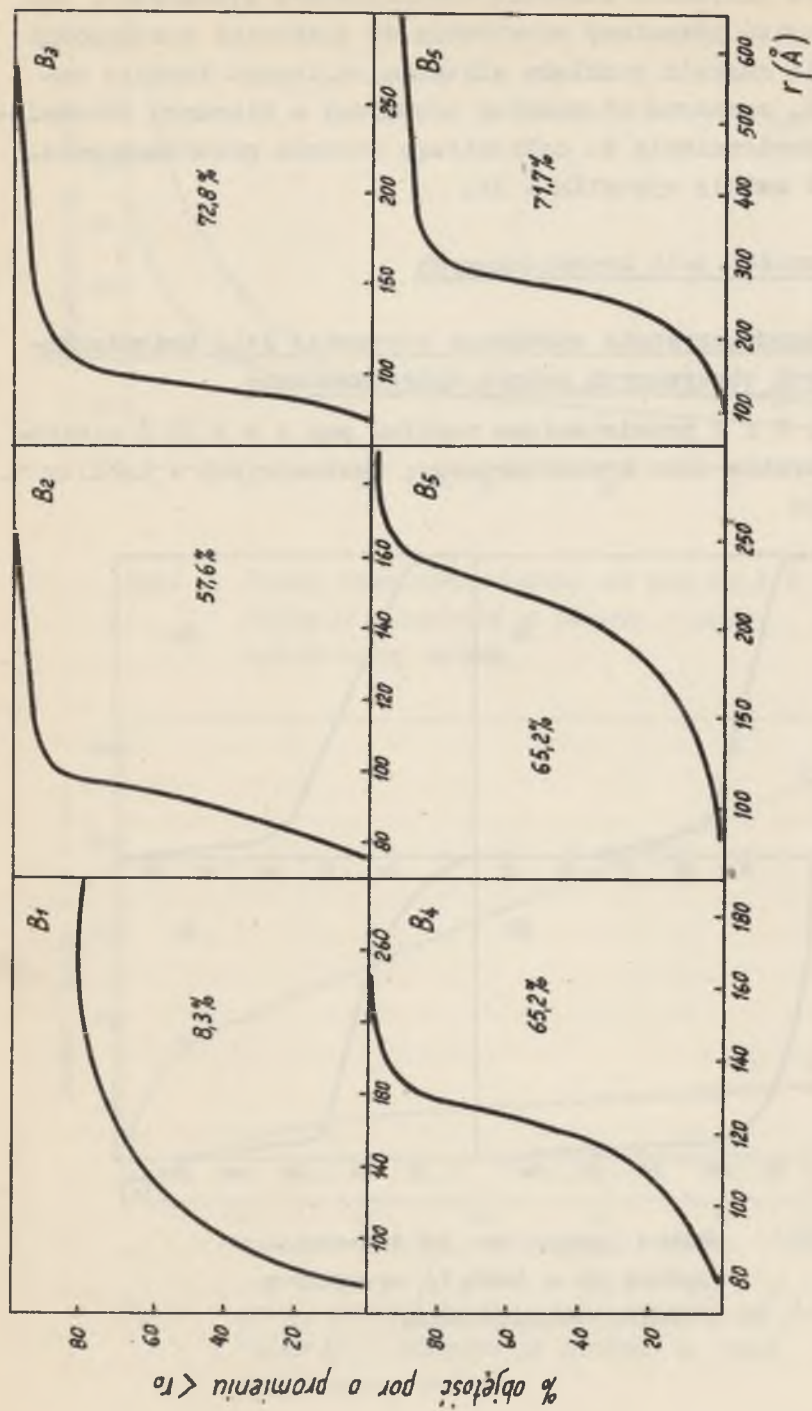
Inny sposób postępowania polegał na wprasowywaniu proszku katalizatora w błonkę z polietylenu pod ciśnieniem około

30 atm/cm<sup>2</sup>. Stosowane błonki przechowywano w eksykatorze nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. W czasie pomiaru w celu wygaszenia pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla polietylenu stosowano metodę kompensacji, umieszczając w komorze porównawczej "czystą" błonkę z polietylenu.

### Oznaczanie aktywności i selektywności katalizatorów

Aktywność i selektywność katalizatorów oznaczano w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego oraz dla niektórych układów także i w reakcji krakingu kumenu. Stosowano alkohol izopropylowy cz.d.a. produkcji POCh Gliwice i kumen techniczny dodatkowo destylowany, o współczynniku załamania światła  $n_D^{20} = 1,4910$ . Badania prowadzono metodą dynamiczną. W pionowym piecu elektrycznym umieszczono szklany reaktor o średnicy wewnętrznej 19 mm. Katalizator w ilości 10 ml, o granulacji 0,49-1,02 mm znajdował się w środkowej części reaktora. Różnice temperatur w warstwie katalizatora nie przekraczały 1°. Substraty reakcji wprowadzono w górnej części reaktora przy pomocy specjalnej automatycznej biurety, umożliwiającej stosowanie wypływu cieczy 6-60 ml/godz. Alkohol izopropylowy rozcieńczano wodą w ilości 1 mol wody na 2 mole alkoholu. Stwierdzono, że rozcieńczenie alkoholu wodą zmniejsza szybkość "nawęglania" się powierzchni katalizatora. Ciekłe produkty reakcji jak i nieprzereagowane substraty zbierano w chłodzonym odbieralniku, produkty gazowe w biurecie pomiarowej. Gazowe produkty reakcji analizowano, stosując chromatograf gazowy produkcji Z.Ch. Oświęcim z czujnikiem opartym na zasadzie przewodnictwa cieplnego. W produktach ciekłych, otrzymanych w wyniku reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego, oznaczano zawartość acetonu. Katalizatory po wysuszeniu są niestabilne termicznie (procesy odwodnienia) i wykazują zmiany aktywności w czasie reakcji. Dlatego przed badaniem aktywności kalcynowano je w temperaturach  $\geq 400^\circ\text{C}$  (zależnie od rodzaju katalizatora). Do każdej próby stosowano świeżo sporządzoną porcję katalizatora.

We wszystkich próbach prowadzono określoną reakcję w tej samej temperaturze i przy jednakowych szybkościach przepływu



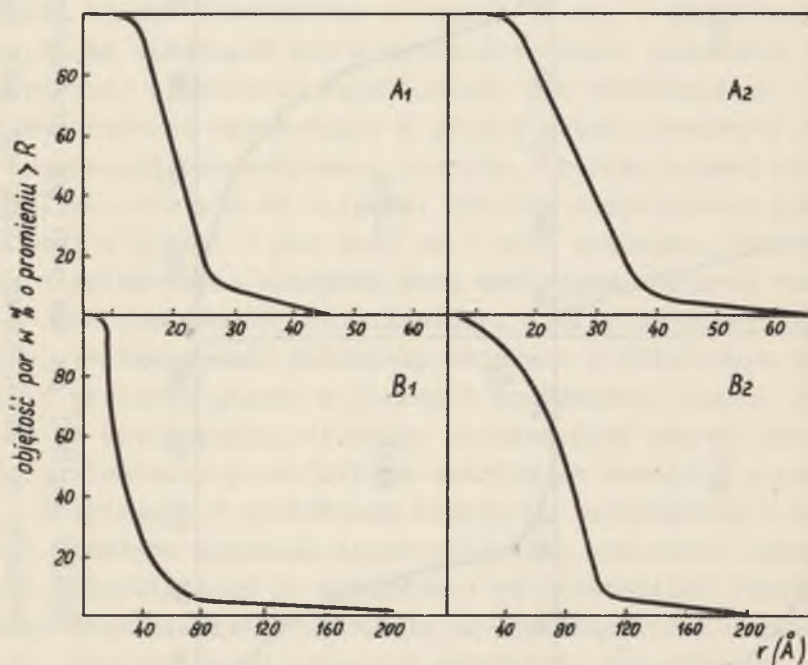
Rys. 1 Rozkład objętości por dla serii żeli krzemionkowych B / Tablica 1 / wyznaczony z pomiarów na porozymetrze. Liczby na polu wykresów oznaczają w % objętość por żelu o wymiarach  $r \geq 75 \text{ \AA}$ .

substratów. Aktywność właściwą katalizatorów wyznaczano, odnosząc stopień przemiany substratów do jednostki powierzchni próbki. Dla reakcji rozkładu alkoholu obliczano również selektywność, wyrażoną stosunkiem przemiany w kierunku odwodnienia lub odwodornienia do całkowitego stopnia przereagowania. Dokładność metody wynosiła  $\pm 3\%$ .

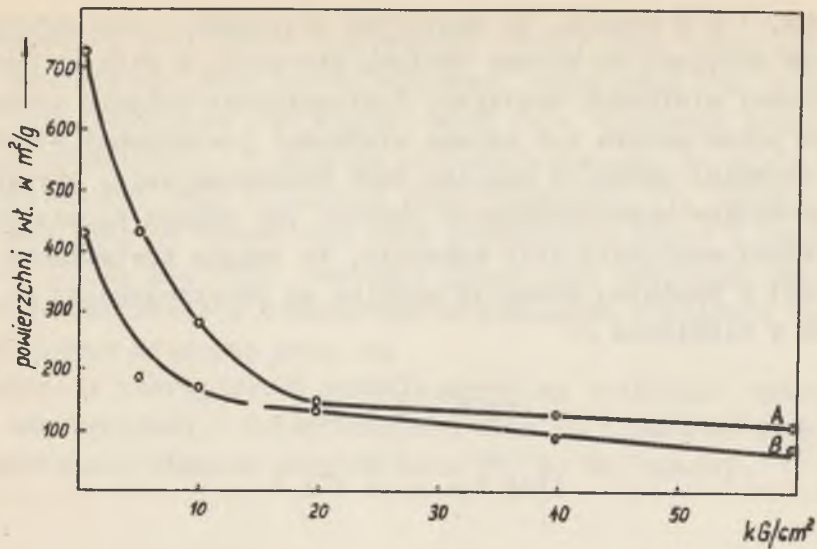
## 2. Własności żeli krzemionkowych

### 2.1. Charakterystyka struktury porowatej żeli krzemionkowych otrzymanych metodą hydrotermiczną

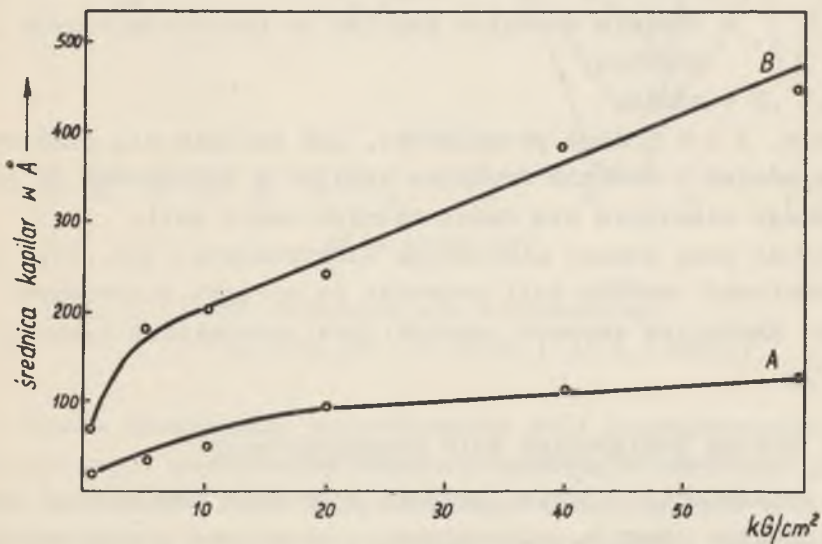
Na rys. 1 i 2 przedstawiono rozkład por o  $r \geq 75 \text{ \AA}$  niektórych preparatów żelu krzemionkowego, zestawionych w tabelicy 1.



Rys. 2 Rozkład objętości por żeli krzemionkowych /symbole jak w tabelicy 1/, wyznaczony z izoterm adsorpcji azotu.



Rys. 3 Zmiany powierzchni właściwej dla serii żeli A i B /tablica 1/ w zależności od ciśnienia w czasie hydrotermicznej obróbki.



Rys. 4 Zmiany średniej średnicy kapilar dla serii żeli A i B /tablica 1/ w zależności od ciśnienia w czasie hydrotermicznej obróbki.

Z rys. 1 i 2 wynika, że około 50% objętości por objętych pomiarem przypada na stromy odcinek krzywych, a więc na pory o zbliżonej wielkości średnicy. Systematyczne badania przeprowadzone przez autora nad zmianą wielkości powierzchni właściwej i średniej średnicy kapilar żelu krzemionkowego, otrzymanego na drodze hydrotermicznej obróbki pod różnym ciśnieniem pary wodnej względnie wody wykazały, że zmiany powierzchni właściwej i średniej średnicy kapilar są proporcjonalne do logarytmu z ciśnienia P:

$$\log P = A - BS \quad (1)$$

$$\log P = A' + B' 2r \quad (2)$$

gdzie:

- P        - ciśnienie pary wodnej lub wody w czasie odwadniania żelu,
- S        - powierzchnia właściwa żelu po hydrotermicznej obróbce,
- 2 r      - średnia średnica kapilar po hydrotermicznej obróbce,
- A, B, A', B' - stałe.

Na rys. 3 i 4 podano przykładowo, jak zmienia się powierzchnia właściwa i średnia średnica kapilar w zależności od zastosowanego ciśnienia dla dwóch różnych serii żeli. Stwierdzono przy pomocy mikroskopu elektronowego [16, 19], że hydrotermiczna obróbka żeli prowadzi do wzrostu pierwotnych cząstek. Mechanizm wzrostu cząstek jest przedmiotem dyskusji [17, 18].

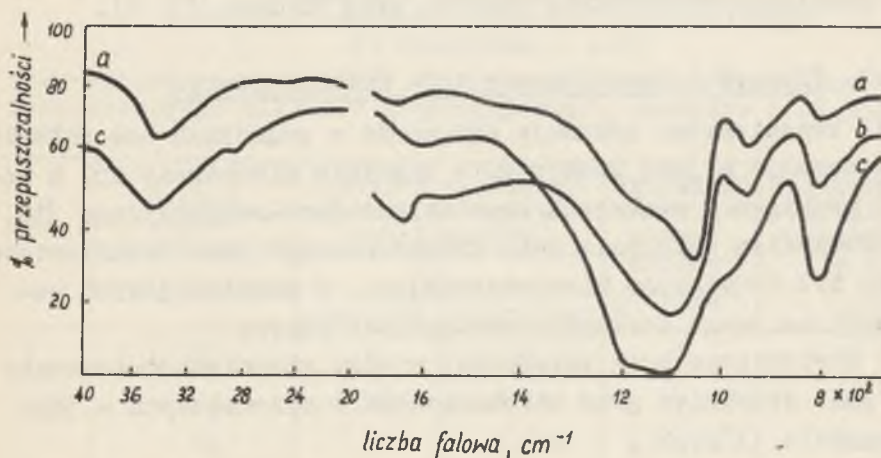
## 2.2. Budowa powierzchni żelu krzemionkowego

Dla wyjaśnienia z jakimi grupami atomowymi powierzchni żelu krzemionkowego reagują wodorotlenki i uwodnione tlenki metali, jak również dla określenia budowy powstających połączeń konieczną jest znajomość budowy powierzchni żelu.



Wcześniej [20] autor przedstawił obecny stan badań nad budową powierzchni żelu krzemionkowego. Podstawową rolę w różnego typu reakcjach powierzchniowych żelu odgrywają grupy OH (grupy silanolowe). W szeregu pracach wykazano, że grupy OH na powierzchni żelu posiadają różne własności [7, 20-26]. Stężenie grup OH wynosi dla żeli uwodnionych około 5 grup na  $100 \text{ \AA}^2$  [7, 8, 21, 27]. Ostatnie prace [28] wykazują, że różne żele odwodnione w standartowych warunkach posiadają bardzo zbliżone stężenie grup OH.

Istnieje szereg metod pozwalających na oddzielne oznaczenie wody adsorpcyjnej i konstytucyjnej oraz na ilościowe wyznaczenie subtelnie różnych grup OH żelu [7, 8, 20, 29-32].



Rys. 5 Widma absorpcyjne żelu krzemionkowego  
/a- wg pracy [33], b- żel B<sub>1</sub>, c- żel A<sub>6</sub> z tablicy 1/

W czasie chemicznego modyfikowania żeli krzemionkowych wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami następuje częściowe powrotne uwodnienie żelu. Na powierzchni katalizatorów obok grup OH związanych z atomami krzemu mogą istnieć grupy OH modyfikującego tlenku. W warunkach pracy za najważniejszą metodę charakteryzowania własności powierzchniowych żeli jak również preparatów modyfikowanych uznano metodę widmową. Metoda ta

umożliwia wyznaczenie różnych grup atomowych oraz zmian ich budowy w czasie modyfikowania [7, 8].

Na rys. 5 podano dla przykładu widma dwóch różnych preparatów żeli z tablicy 1 (krzywa b - żel B<sub>1</sub>, krzywa c - żel A<sub>6</sub>) oraz dla porównania widmo żelu z pracy [33] (krzywa a). Jak wynika z rys. 5 i danych z publikacji [33] otrzymane widma żelu krzemionkowego posiadają charakterystyczne dla żelu pasma absorpcji, co jest dowodem prawidłowości wykonania preparatów i pomiarów widmowych.

Szczególnie ważnym jest pasmo absorpcyjne 3745 cm<sup>-1</sup>, odpowiadające drganiom niezwiązanych grup OH [7]. Zakres widm 3750-3000 cm<sup>-1</sup> jest najczęściej badany dla wyjaśnienia zjawisk adsorpcyjnych [34, 35] i chemicznej modyfikacji [36] oraz w celu wyznaczenia subtelnie różnych grup OH żelu [7, 8].

### 2.3. Własności katalityczne żelu krzemionkowego

Żel krzemionkowy wykazuje aktywność w reakcjach odwodnienia i kondensacji a jest praktycznie zupełnie nieaktywny np, w reakcji krakingu i reakcjach typu utleniająco-redukcyjnego [16, 18]. Mechanizm działania żelu krzemionkowego jako katalizatora badany był dotychczas niewystarczająco. Z wcześniejszych publikacji na uwagę zasługują następujące fakty:

1) stwierdzono brak zależności między stopniem odwodnienia żelu tzn. stężeniem grup siloksanowych i silonalowych a jego aktywnością [37, 38],

2) jak wykazał autor [39, 18], dla zablokowania czynnych miejsc powierzchni żelu wystarczy wprowadzenie na jego powierzchnię niewielkiej ilości jonów sodu w porównaniu do ilości powierzchniowych grup OH, co powoduje zupełny spadek aktywności w reakcji odwodnienia alkoholu etylowego oraz silne obniżenie aktywności w reakcji kondensacji aldehydu octowego do aldehydu krotonowego,

3) różne żele krzemionkowe wykazują wg autora różną aktywność właściwą w reakcjach odwodnienia i kondensacji [39, 18].

W tablicy 2 przedstawiono dla przykładu własności kilku żeli krzemionkowych ujętych w tablicy 1 w reakcji odwodnienia

alkoholu izopropylowego. Dla otrzymania zbliżonego stopnia uwodnienia powierzchni żele przed syntezą prażono 2 godziny w temperaturze 600°.

Wyniki przedstawione w tabelicy 2, wcześniejsze dane wymienione wyżej w punktach 1-3 jak i najnowsze badania nad różnymi katalizatorami zawierającymi powierzchniowe grupy OH [40] wskazują, że za własności katalityczne żelu odpowiedzialne są specjalnie aktywne miejsca a nie "normalne" grupy OH. O istnieniu tego rodzaju miejsc na powierzchni żelu wspomina się w szeregu pracach [5, 26, 41, 42].

Tabelica 2

Własności żelu krzemionkowego  
w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego  
do propylenu i wody

Temperatura reakcji 310°, 10 ml katalizatora, wkraplano 3,52 g rozcieńczonego alkoholu izopropylowego, przepływ 6 ml cieczy /godz.

Nr	Symbol żelu z tabelicy 1	Stopień przemiany ułamek molowy/g katalizatora		Aktywność właściwa ułamek molowy $\times 10^3/m^2$	Selektywność reakcji odwodnienia w %
		do			
		acetonu	propylenu		
1	2	3	4	5	6
1	A <sub>1</sub>	0,026	0,126	0,21	83
2	A <sub>6</sub>	-	0,130	1,16	100
3	B <sub>1</sub>	-	0,085	0,20	100
4	B <sub>6</sub>	0,004	0,097	1,34	96
5	C <sub>3</sub>	ślady	ślady	-	-

Geneza nielicznych aktywnych centrów żelu (stężenie 3-5  $\mu$ gramorównoważników/g) nie jest dotychczas wyjaśniona. Autor we wcześniejszej pracy [44] przytacza szereg dowodów wskazujących, że powstają one w wyniku wbudowywania się w powierzchnię żelu substancji o własnościach kwasowo-zasadowych. Inni [43] przypuszczają, że związane są one z powierzchniowym atomem krzemu o liczbie koordynacji 6.

Zgodnie z istniejącymi już danymi, aktywne centra żelu odznaczają się szczególnie gęstym ułożeniem kilku grup OH w odległości  $\leq 2,6 \text{ \AA}$  [26] i zdolnością do łatwego odszczepiania jonu wodorowego [43, 44]. Miejsca aktywne żelu mogą być centrami chemisorpcji różnego typu połączeń, przy czym w wyniku chemisorpcji aktywność ich może wzrosnąć, zmienić charakter lub maleć.

Przykładem możliwości promotorowania aktywnych miejsc nośnika są prace Sokalskiego i Kuczyńskiej [45].

#### 2.4. Nasycanie żeli krzemionkowych związkami metali

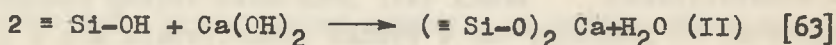
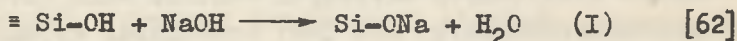
W czasie nasycania nośnika aktywnym składnikiem zachodzą mogą następujące procesy [46, 47, 50-54]:

- 1) przenikanie roztworu do kapilar oraz zjawisko pęcznienia,
- 2) selektywna sorpcja (dodatnia lub ujemna),
- 3) reakcja chemiczna: nośnik-roztwór.

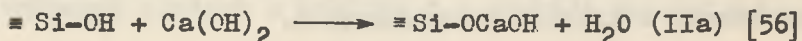
Jeżeli porowata substancja pozostaje w kontakcie z cieczą zwilżającą, wtedy w wyniku działania sił kapilarnych [48] następuje wypełnienie kapilar cieczą. Czas potrzebny do przeniknięcia cieczy w kapilary żelu o różnej strukturze został przez autora wcześniej zbadany [49].

#### 3. Reakcje powierzchniowe żelu krzemionkowego z wodorotlenkami i solami metali w roztworach wodnych

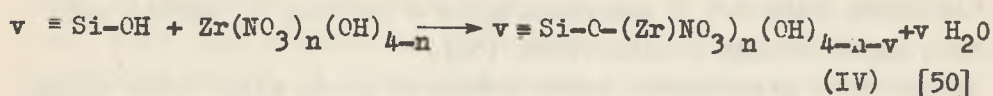
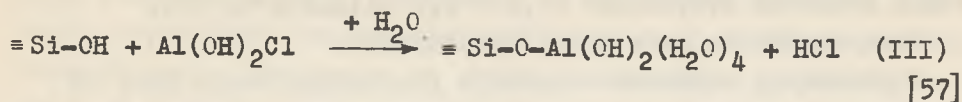
W szeregu pracach stwierdzono [50, 51, 55-66], że żel krzemionkowy w roztworach wodnych reaguje łatwo z grupami wodorotlenowymi. Reakcja powierzchniowych grup OH żelu z wodorotlenkami metali ma charakter reakcji zobojętniania np.:



lub



Chemisorpcja soli metali na powierzchni żelu przebiega przede wszystkim poprzez hydrolizowane kompleksy np.:



Układ żel krzemionkowy - niehydrolizowana sól metalu jest praktycznie nieaktywny, w niektórych tylko przypadkach w małym stopniu przebiega reakcja wymiany [51-53].

Dyskusyjnymi są natomiast następujące problemy:

1) czy wodorotlenki i hydrolizujące sole metali reagują wyłączenie z grupami siloksanowymi,

2) czy reakcja w przypadku dwu lub więcej zasadowych wodorotlenków i hydrolizowanych soli metali przebiega ekwiwalentnie czy ekwimolarnie,

3) jaki jest stopień nasycenia powierzchni żelu atomami metalu i jak należy on od warunków reakcji.

Szczególnie sprzeczne poglądy na wymienione wyżej problemy istnieją dla reakcji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z powierzchnią żelu [56, 63-65]. Równocześnie reakcja ta została zastosowana do oznaczania stężenia powierzchniowych grup OH żelu [56, 63, 64].

Dla wyjaśnienia sprzeczności i zbadania możliwości zastosowania reakcji wodorotlenku wapnia z powierzchnią żelu do oznaczenia stężenia grup OH przeprowadzono badania kinetyczne, wykorzystując preparaty żelu z tablicy 1.

### 3.1. Badania nad reakcją $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z powierzchnią żelu krzemionkowego

#### Sposób prowadzenia doświadczeń

Stężenie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w czasie reakcji z żelem wyznaczano ze zmian przewodnictwa elektrycznego układu i odczytywano z krzywej kalibracji. Pomiaru wykonano przy napięciu 200 mV, czę-

stotliwości 1600 cykli/sek i zakresie 15 mS. Błąd pomiaru wynosił  $\pm 3\%$  całej skali ( $\pm 0,45$  mS), co odpowiada wahaniom stężenia roztworu nasyconego  $21,4 \pm 0,5$  milimola  $\text{Ca}^{2+}/\text{l}$ .

Przeprowadzono dwie serie doświadczeń:

W pierwszej oznaczano stężenia powierzchniowych grup OH dla serii żeli A i B zamieszczonych w tablicy 1, metodą opisaną przez Boehma i Schneidera [56].

Próbki żelu przesiewano przed pomiarem przez sito 10000 oczek/ $\text{cm}^2$  i prażono do stałej masy w  $600^\circ$ .

Następną serię doświadczeń przeprowadzono następująco: 1 g żelu przesianego przez sito 10000 oczek/ $\text{cm}^2$  i kalcynowanego w różnych temperaturach traktowano taką ilością roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wyznaczoną metodą ciągłych prób, aby otrzymać po 3 minutach w wyniku reakcji z powierzchnią obniżenie stężenia roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do założonej wartości. Następnie w warunkach

Tablica 3

Stężenie grup OH na powierzchni różnych próbek żeli prażonych w  $600^\circ$  do stałej masy

Czas reakcji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z powierzchnią żelu 3 minuty, temperatura środowiska reakcji i pomiaru przewodnictwa  $20^\circ$ .

Nr doświadczenia	Symbol i numer żelu z tablicy 1	Powierzchnia właściwa żelu w $\text{m}^2/\text{g}$	Ilość związanego $\text{Ca}/100$ g żelu w milimolach	Ilość grup OH na $100 \text{ \AA}^2$ obliczona wg reakcji podanej przez	
				Greenberga [63]	Boehma i Schneidera [56]
1	2	3	4	5	6
1	A <sub>1</sub>	732	64,2	1,0	0,5
2	A <sub>2</sub>	428	114,5	4,0	2,0
3	A <sub>3</sub>	278	96,3	4,2	2,1
4	A <sub>4</sub>	151	42,8	3,4	1,7
5	A <sub>5</sub>	126	29,4	2,6	1,3
6	B <sub>1</sub>	431	128,4	3,6	1,8
7	B <sub>2</sub>	188	61,5	3,8	1,9
8	B <sub>3</sub>	168	53,5	3,8	1,9
9	B <sub>4</sub>	142	28,1	2,4	1,2

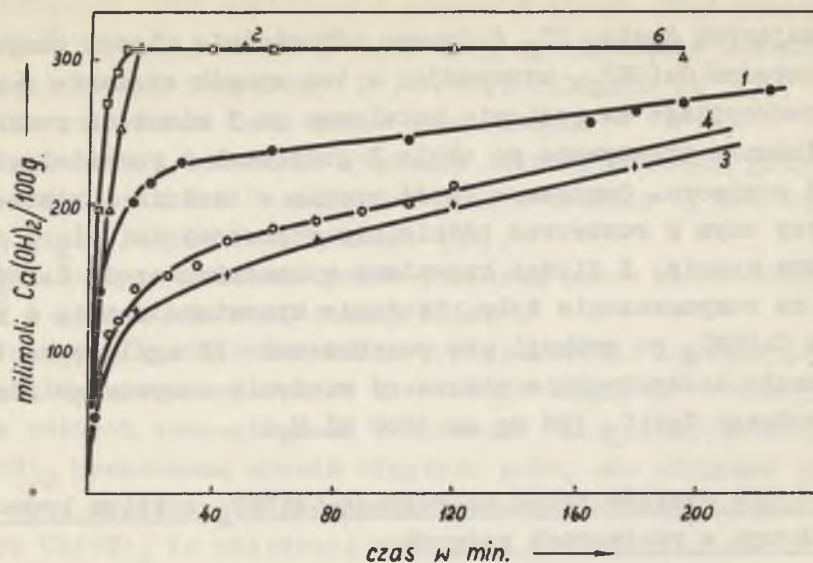
wykluczających dostęp  $\text{CO}_2$  dodawano odpowiednie ilości nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , utrzymując w ten sposób stężenie roztworu reakcyjnego na poziomie ustalonym po 3 minutach reakcji. Doświadczenie przerywano po około 3 godzinach i rozdzielano osad od roztworu. Oznaczano ilość wapnia w osadzie i roztworze, przy czym w roztworze oddzielnie w postaci  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i krzemianu wapnia. Z ilości krzemianu wyznaczano część  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zużytą na rozpuszczenie żelu. Stężenie krzemianu wapnia w roztworach  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  po reakcji nie przekraczało 20 mg/l, tzn. było przeszło czterokrotnie niższe od stężenia nasyconego roztworu wodnego  $\text{CaSiO}_3$  (95 mg na 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Omówienie wyników badań na reakcją $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z żelem krzemionkowym w roztworach wodnych

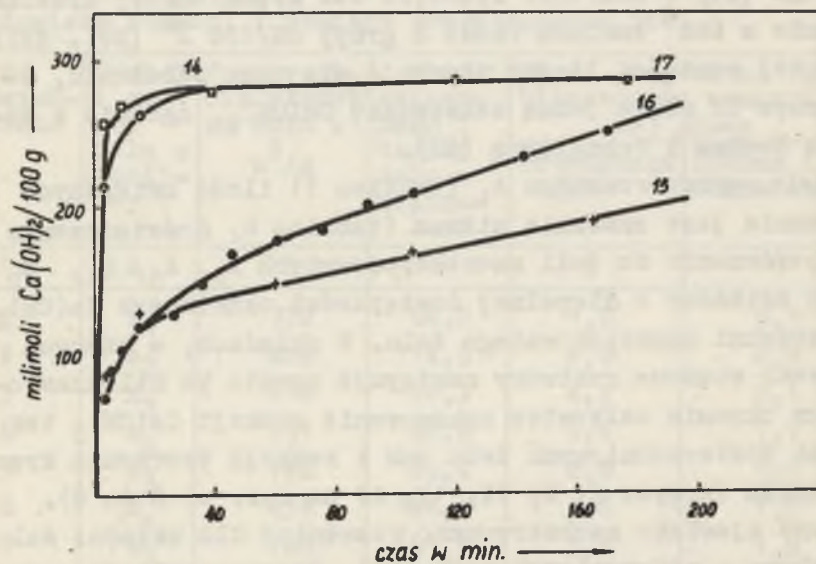
Wyniki badań zestawiono w tablicy 3 i 4 oraz na rysunkach 6, 7 i 8. Jak widać z tablicy 3, stężenie powierzchniowe grup OH na  $100 \text{ \AA}^2$  (za wyjątkiem wąskoporowatego żelu  $A_1$ ) wg Boehma i Schneidera [56] waha się w zakresie 1,2-2,1 - natomiast wg Greenberga [63] w zakresie 2,4-4,2. Żel krzemionkowy urabiany termicznie w  $600^\circ$  zawiera około 2 grupy OH/ $100 \text{ \AA}^2$  [28]. Zbliżone do tej wartości liczby uzyskuje się przy założeniu, że jedna grupa OH wiąże jedną cząsteczkę  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , zgodnie z założeniem Boehma i Schneidera [56].

Dla żelu wąskoporowatego  $A_1$  (tablica 1) ilość związanych jonów wapnia jest znacznie niższa (tablica 4, doświadczenie 1-7) w porównaniu do żeli szerokoporowatych  $A_2$ ,  $A_5$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  i  $B_3$ , co świadczy o niepełnej dostępności cząsteczek  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do powierzchni wąskoporowatego żelu. W układach, w których zastosowano stężone roztwory następuje często po kilkunastominutowym okresie całkowite zahamowanie reakcji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tak z grupami powierzchniowymi żelu jak i reakcji tworzenia krzemianu wapnia (krzywe 2, 6, 14, 17, 22 na rys. od 6 do 8).

Podobne zjawisko zaobserwowano wcześniej dla układu: żel krzemionkowy - wodorotlenek sodu (55). Rozpuszczalność modyfikowanego żelu krzemionkowego w roztworze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w warunkach pomiaru, jak sprawdzono na drodze analitycznej, jest



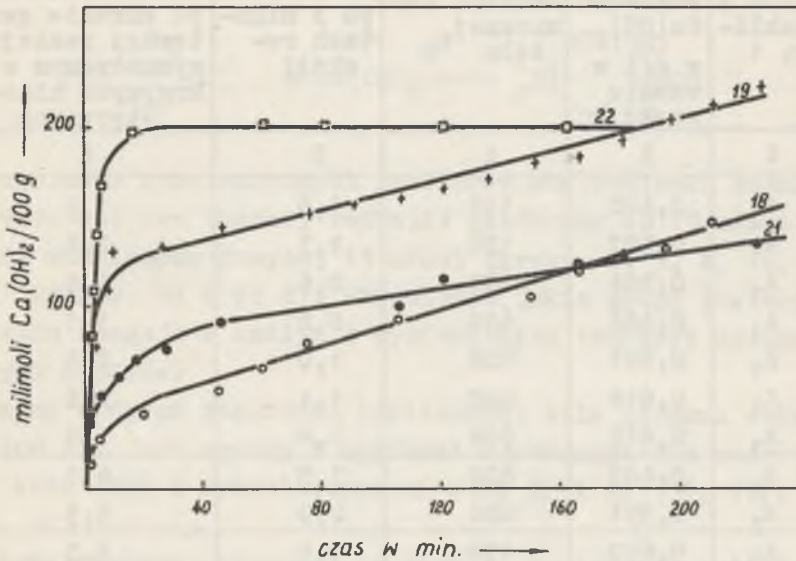
Rys. 6 Ilość związanego  $\text{Ca}(\text{OH})_2/100\text{g}$  żelu w zależności od czasu. Żel A<sub>1</sub> - nr krzywych jak w tabelicy 4.



Rys. 7 Ilość związanego  $\text{Ca}(\text{OH})_2/100\text{g}$  żelu w zależności od czasu. Żel B<sub>1</sub> - nr krzywych ja w tabelicy 4.



nieznaczną i nie wpływa na wyniki pomiarów, a udział  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zużytego do wytworzenia krzemianu wapnia nie przekracza 5% ilości przereagowanego wodorotlenku.



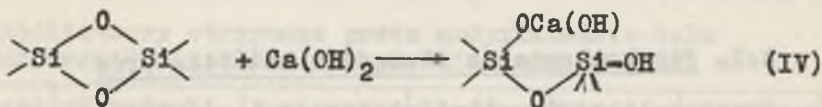
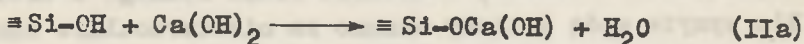
Rys. 8 Ilość związanego  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w zależności od czasu. Żel B<sub>2</sub> - nr krzywych jak w tabelicy 4.

Z krzywych kinetycznych jak i z tabelicy 4 wynika, że reakcja: żel krzemionkowy - wodorotlenek wapnia niezależnie od stopnia uwodnienia żelu prowadzi w końcowym efekcie do stężenia powierzchniowego, wynoszącego od 4 do 5 atomów  $\text{Ca}/100 \text{ \AA}^2$ . Wielkość ta odpowiada stężeniu grup silanolowych na powierzchni uwodnionego żelu (28). Z krzywych na rysunkach od 6 do 8 wynika, że czas potrzebny do osiągnięcia stanu nasycenia zależy przede wszystkim od stężenia roztworu wodorotlenku wapnia. Dla stężonych wodnych roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  czas reakcji bez względu na stopień uwodnienia żelu nie przekracza 20 minut (krzywe 2, 6, 14, 17, 19 i 22). Wymienione wyżej dane doświadczalne i graniczna ilość związanych atomów wapnia wskazują, że w przypadku stężonych roztworów wodorotlenku wapnia nastę-

Ilość związanego  $\text{Ca}^{2+}/100 \text{ \AA}^2$  powierzchni żelu otrzymana z krzywych kinetycznych

Nr	Symbol żelu z tablicy 1	Stężenie roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w g/l w czasie reakcji	Temperatura obróbki termicznej żelu $^{\circ}\text{C}$	Ilość związanego $\text{Ca}^{2+}/100 \text{ \AA}^2$	
				po 3 minutach reakcji	po okresie gwałtownej reakcji, wyznaczonym z krzywych kinetycznych
1	2	3	4	5	6
1	A <sub>1</sub>	0,400	100	1,6	1,9
2	A <sub>1</sub>	0,587	150	2,3	2,6
3	A <sub>1</sub>	0,304	600	0,6	0,8
4	A <sub>1</sub>	0,484	600	0,8	1,1
5	A <sub>1</sub>	0,591	600	1,0	2,5
6	A <sub>1</sub>	0,612	600	1,1	2,6
7	A <sub>1</sub>	0,612	600	0,8	1,1
8	A <sub>2</sub>	0,407	600	3,5	4,5
9	A <sub>2</sub>	0,591	600	2,9	3,5
10	A <sub>5</sub>	0,600	150	4,9	6,5
11	A <sub>5</sub>	0,437	600	4,2	4,8
12	A <sub>5</sub>	0,582	600	3,7	3,7
13	A <sub>5</sub>	0,604	600	2,0	4,8
14	B <sub>1</sub>	0,561	150	3,3	4,4
15	B <sub>1</sub>	0,304	600	0,8	1,1
16	B <sub>1</sub>	0,428	600	1,1	2,4
17	B <sub>1</sub>	0,578	600	3,6	4,4
18	B <sub>2</sub>	0,304	100	0,4	0,8
19	B <sub>2</sub>	0,528	100	2,5	4,2
20	B <sub>2</sub>	0,578	150	5,2	5,2
21	B <sub>2</sub>	0,381	600	1,3	2,4
22	B <sub>2</sub>	0,587	600	3,5	3,5
23	B <sub>2</sub>	0,578	150	4,1	5,2
24	B <sub>3</sub>	0,578	600	2,5	3,0
25	B <sub>3</sub>	0,424	600	4,1	4,1
26	B <sub>3</sub>	0,612	600	4,1	6,0

puje szybka ekwimolarna reakcja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z silanolowymi i siloksanowymi grupami powierzchni żelu wg równania:



W przypadku rozcieńczonych roztworów wodorotlenku wapnia można wyróżnić dwa obszary reakcji: gwałtowny do 15 minut i znacznie wolniejszy powyżej 15 minut (krzywe 1, 3, 4, 16, 15, 18, 21 na rys. od 6 do 8). Określenie jakie grupy powierzchniowe żelu reagują w każdym z wymienionych obszarów wymaga dodatkowych studiów.

Wyznaczony stopień nasycenia powierzchni żelu atomami wapnia ( $5 \text{ Ca}/100 \text{ \AA}^2$ ) jest zgodny z wynikami uzyskanymi dla wodorotlenku sodu [55] i hydrolizowanych soli Zr i Al [56, 57].

#### 4. Katalizatory otrzymane na drodze chemicznego modyfikowania żelu krzemionkowego wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami metali w roztworach wodnych

##### 4.1. Preparatyka katalizatorów

Układ żel krzemionkowy - CaO otrzymywano przez modyfikowanie żelu nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia. Inne katalizatory sporządzano następująco: do 450 ml hydrolizowanych 0,5 n roztworów soli metali wprowadzano 15 g żelu  $\text{C}_3$  (tablica 1) przesianego przez sito 10000 oczek/ $\text{cm}^2$ , periodycznie mieszając w ciągu 48 godzin. Następnie roztwór dekantowano, a katalizatory jako pozostałość po dekantacji przemywano wodą do zaniku reakcji na kationy w wodzie myjącej, suszono, po czym kalcynowano w żądanych temperaturach. Hydrolizowane 0,5 n roztwory soli metali sporządzano przez dodawanie roztworu amoniaku przy stałej kontroli pH do powstania zmętnienia, odstawiano na 12 godzin, odsączano od zawiesiny i wprowadzano

do żelu jak wyżej. Roztwory silnie hydrolizujących soli  $Zr(NO_3)_4$ ,  $SbCl_3$  i  $Bi(NO_3)_3$  otrzymywano przez rozpuszczanie odpowiednio w wodzie, roztworze kwasu solnego i azotowego. Nie wymyte wodą kationy uznano za nieodwracalnie chemisorbowane przez powierzchnię żelu.

#### 4.2. Fizykochemiczne własności katalizatorów

Oznaczenia powierzchni właściwej i rozkładu por katalizatorów wykazały, że ich struktura porowata nie różni się w granicach dokładności oznaczeń od struktury wyjściowego żelu krzemionkowego  $C_3$  (tablica 5, kolumna 4). Widma w podczerwieni modyfikowanych żeli wykazują wszystkie pasma charakterystyczne dla żelu krzemionkowego oraz brak dodatkowych odrębnych pasm absorpcji. Nie obserwuje się zmian liczby falowej pasm absorpcyjnych, związanych tak ze szkieletem żelu jak i grupami powierzchniowymi żelu. Ctrzymane widma absorpcyjne wykluczają możliwość powstawania w oznaczalnych ilościach związku objętościowego lub roztworu modyfikującej substancji ze szkieletem żelu oraz możliwość tworzenia na powierzchni żelu wiązań poprzez mostki wodorowe grup OH.

Ilość związanych nieodwracalnie atomów metali na jednostkę powierzchni żelu krzemionkowego jest różna (tablica 5) nie przekracza jednak 4 atomów/100 Å<sup>2</sup>, tzn. jest równa lub niższa od stężenia powierzchniowych grup OH żelu (w krańcowych przypadkach niższa o dwa rzędy wielkości). W większości katalizatorów ujawnia się wyraźnie charakter wymienniczy jonowych. Pod kątem własności kwasowo-zasadowych katalizatory można podzielić na dwie grupy:

1) katalizatory dla których zmiany pH roztworu octanu amonu, a stąd obliczona ilość centrów "kwasowo-zasadowych" jest niewspółmiernie mała w stosunku do wprowadzonych atomów metalu (np. katalizatory: 2, 3, 6, 12). Obserwowane zmiany pH roztworu octanu amonu, jak stwierdzono na drodze analitycznej są wywołane wymianą kationu metalu z jonem amonowym,

2) katalizatory, w których stężenie centrów "kwasowo-zasadowych" jest porównywalne do ilości atomów wprowadzonego metalu (katalizatory 11-14).

Tablica 5

Katalizatory otrzymane przez modyfikowanie żelu krzemionkowego  $C_3$  (tablica 1) hydrolizowanymi solami metali

Nr	Rodzaj jonu	pH hydrolizowanych roztworów w czasie adsorpcji (str. 19)	Powierzchnia właściwa katalizatora $m^2/g$	Ilość atomów metalu na $100 \text{ \AA}^2$ powierzchni katalizatora	Ilość centrów "kwasowo-zasadowych" na $100 \text{ \AA}^2$	Stosunek atomów metalu do ilości centrów "kwasowo-zasadowych"
1	2	3	4	5	6	7
1	Zn <sup>+2</sup>	6,00	277	0,39	0,10	4:1
2	Co <sup>+2</sup>	7,15	282	0,36	0,01	36:1
3	Cu <sup>+2</sup>	4,10	290	0,13	-	-
4	Cd <sup>+2</sup>	7,12	265	0,88	0,50	2:1
5	Be <sup>+2</sup>	5,38	288	1,58	0,05	32:1
6	Sb <sup>+3</sup>	0,28	265	3,95	0,10	40:1
7	Bi <sup>+3</sup>	0,58	277	1,10	0,12	9:1
8	Sn <sup>+2</sup>	1,50	279	3,64	0,26	14:1
9	Sn <sup>+4</sup>	1,42	284	2,16	0,37	6:1
10	Ca <sup>+2</sup>	11,50	267	0,49	-	-
11	Cr <sup>+3</sup>	3,64	280	0,25	0,26	1:1
12	Ce <sup>+4</sup>	1,00	285	0,05	0,12	0,42:1
13	Th <sup>+4</sup>	3,64	281	0,04	0,13	0,31:1
14	Zr <sup>+4</sup>	1,10	282	0,10	0,30	0,30:1

W drugiej grupie katalizatorów, zawierających wbudowane wielowartościowe jony metali, wysokie stężenie centrów kwasowych wskazuje, że powstawanie ich związane jest głównie z wymianą kwasowo-zasadową. Wymiany kationu z jonem amonowym w roztworze octanu amonu dla tej grupy nie stwierdzono.

Tablica 6

Własności: 1) żelu krzemionkowego, 2) tlenku metalu i 3) układu żel krzemionkowy modyfikowany hydrolizowaną solą metalu w reakcji rozkładu alkoholu izorpropylowego.

Warunki aktywacji 400° przez 2 godz., temperatura rozkładu 310°, przepływ 6 ml cieczy/godz.

Nr	Rodzaj katalizatora	Stopień przemiany (10 ml katalizatora do:		Selektywność w kierunku odwodnienia %	Aktywność właściwa w reakcji odwodnienia stopień przemiany $\times 10^{22}$ /atom metalu
		propylenu	acetonu		
1	2	3	4	5	6
1	Żel krzemionkowy $C_3$	ślady	ślady	-	-
1	ZnO $\times$ H <sub>2</sub> O ZnO - żel krzemionkowy	0,016 0,037	0,016 0,026	12,1 58,8	1,66
2	CaO $\times$ H <sub>2</sub> O CaO - żel krzemionkowy	0,010 0,048	0,505 0,022	1,9 68,5	2,26
3	CuO $\times$ H <sub>2</sub> O CuO $\times$ H <sub>2</sub> O - żel krzemionk.	0,083 0,019	0,306 0,019	22,3 50,0	2,30
4	CdO $\times$ H <sub>2</sub> O CdO $\times$ H <sub>2</sub> O - żel krzemionk.	0,030 0,060	0,887 0,172	3,2 25,8	0,97
5	BeO $\times$ H <sub>2</sub> O BeO $\times$ H <sub>2</sub> O - żel krzemionk.	0,858 0,208	0,057 0,036	93,8 85,3	1,66
6	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O żel krzemionk.	0,096	0,009	91,4	0,34
7	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O-żel krzemionk.	ślady 0,041	0,017 0,004	0,0 91,1	0,66
8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - żel krzemionkowy	0,147 0,144	0,179 0,019	45,1 88,3	6,68
9	CeO <sub>2</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O CeO <sub>2</sub> - żel krzemionkowy	0,052 0,036	0,142 0,018	26,8 66,7	13,4
10	ThO <sub>2</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O ThO <sub>2</sub> - żel krzemionkowy	0,028 0,371	0,109 0,164	20,4 70,7	12,2
11	ZrO <sub>2</sub> $\times$ H <sub>2</sub> O ZrO <sub>2</sub> - żel krzemionkowy	0,040 0,842	0,293 0,056	12,0 93,8	13,1

1	2	3	4	5	6
12	ZnO - żel krzemionkowy	0,035	0,056	38,6	0,12
13	SnO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	0,012	0,401	2,9	0,14
	SnO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O żel krzemionk.	0,028	0,110	20,3	
14	CaO x H <sub>2</sub> O	0,033	0,055	37,5	-
	CaO x H <sub>2</sub> O żel krzemionk.	ślady	ślady	-	

Na podstawie obliczeń przytoczonych w tablicy 5 (kolumna 7) można przyjąć, że wprowadzenie jednego atomu chromu prowadzi do powstania jednego czynnego miejsca kwasowego, zaś atomu ceru, toru i cyrkonu trzech miejsc kwasowych.

#### 4.3. Aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego

W tablicy 6 przedstawiono własności katalizatorów, otrzymanych przez chemiczne modyfikowanie powierzchni żelu w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego.

Żel krzemionkowy C<sub>3</sub> jest w temperaturze 310° praktycznie nieaktywny.

Żele modyfikowane (za wyjątkiem układu z tlenkiem wapnia i miedzi) wykazują aktywność, przeto można przyjąć, że w wyniku modyfikowania żelu powstały centra aktywne rozkładu alkoholu izopropylowego. Katalizatory od 8 do 11 tablica 6, w których wymiana jonowa ma charakter kwasowo-zasadowy, wykazują w porównaniu do pozostałych znacznie wyższą aktywność w reakcji odwodnienia alkoholu izopropylowego, obliczoną na 1 atom związanego z powierzchnią żelu metalu.

#### 4.4. Katalizatory Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - żel krzemionkowy

Szczegółowo zbadano własności preparatów, otrzymanych przez chemisorpcję hydrolizowanego chlorku glinu. Sporządzono dwie serie katalizatorów. W pierwszej serii stosowano jedno- w drugiej dwuzasadowy chlorek glinu (tablica 7 i 8). Sposób postępowania był w obu przypadkach identyczny.

Tablica 7

Katalizatory otrzymane przez modyfikowanie żelu krzemionkowego 0,3 m roztworem  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$

Nr i symbol katalizatora	Rodzaj żelu z tablicy 1	Warunki termicznej obróbki żelu przed modyfikowaniem temp. °C	Powierzchnia właściwa katalizatorów $\text{m}^2/\text{g}$	Ilość atomów $\text{Al}/100 \text{ \AA}^2$	Stężenie centrów kwasowych miligramów równoważników/g	Ilość centrów kwasowych $/100 \text{ \AA}^2$	Ilość centrów kwasowych na 1 atom Al	Pozorna powierzchnia miejsc kwasowego $\text{ \AA}^2$
1-AS	$C_1(B_1)$	100	294	1,3	0,322	0,66	0,51	152
2-AS	$C_1(B_1)$	600		1,9	0,137	0,65	0,34	154
3-AS	$C_2$	100	283	0,7	0,199	0,43	0,61	232
4-AS	$C_2$	600		1,2	0,237	0,51	0,43	156
5-AS	$C_3$	100	159	1,3	0,156	0,74	0,57	135
6-AS	$C_3$	600		2,2	0,215	0,80	0,36	116
7-AS	$A_1$	100	484	0,6	0,290	0,36	0,60	278
8-AS	$A_1$	600		1,0	0,514	0,64	0,64	156
9-AS	$A_5$	100	121	1,4	0,099	0,50	0,36	200
10-AS	$A_5$	600		1,6	0,070	0,35	0,22	286

Tablica 8

Katalizatory otrzymane przez modyfikowanie żelu krzemionkowego 0,3 m roztworem  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  Temperatura kalcynacji 150°

Nr i symbol katalizatora	Seria i nr żelu z tablicy 1	Powierzchnia wł. katalizatorów $\text{m}^2/\text{g}$	Ilość atomów $\text{Al}/100 \text{ \AA}^2$	Stężenie centrów kwasowych miligramów równoważników/g	Ilość centrów kwasowych $/100 \text{ \AA}^2$	Ilość centrów kwasowych na 1 atom Al	Pozorna powierzchnia miejsc kwasowego $\text{ \AA}^2$
1 Si - Al	$A_1$	560	0,2	0,320	0,34	1,7	294
2 Si - Al	$A_3$	240	0,6	0,400	1,04	1,7	96
3 Si - Al	$A_4$	205	0,6	0,238	0,70	1,2	143
4 Si - Al	$A_5$	142	0,7	0,131	0,56	0,8	179
5 Si - Al	$A_6$	110	0,8	0,085	0,47	0,6	213



Żel przetrzymywano w roztworze zasadowego chlorku glinu 88 godzin w temperaturze 25°. Na 1 g żelu stosowano 45 ml 0,3 m roztworu. Następnie żel oddzielano od roztworu i przemywano do zaniku reakcji na jon  $Al^{3+}$  w wodzie myjącej.

Z tablicy 7 wynika, że w pierwszej serii katalizatorów na 100 Å<sup>2</sup> przypada przeważnie od 1 do 2 atomów glinu to znaczy kilka razy mniej niż grup OH (28). Wstępna kalcynacja żelu w 600°C prowadzi do wzrostu ilości atomów Al/100 Å<sup>2</sup>. Dla wszystkich preparatów tej serii na 2 atomy glinu przypada 1 miejsce kwasowe. Pozorna powierzchnia zajmowana przez 1 miejsce kwasowe, wyznaczona z pomiarów kwasowości i powierzchni właściwej, waha się w granicach 116–286 Å<sup>2</sup> przy wartości 170 (2), podawanej dla katalizatorów współstrącanych (wielkość wyznaczona z dokładnością 50% (2)).

W drugiej grupie katalizatorów (tablica 8) dla zbadania wpływu struktury porowatej żelu zastosowano do chemisorpcji serię żeli A (tablica 1) o stopniowo zmniejszającej się powierzchni właściwej i wzrastającym promieniu kapilar. Dla wąskoporowatych żeli A<sub>1</sub> i A<sub>2</sub> (tablica 8) obserwuje się silną degradację powierzchni właściwej.

Z wielkości zmian powierzchni i ze zmiany rozkładu por mierzonych przed i po chemisorpcji wynika, że zatykaniu ulegają przede wszystkim pory o promieniu  $\leq 20$  Å. Ilość atomów glinu przypadająca na 100 Å<sup>2</sup> powierzchni z wyjątkiem katalizatora 1 Si-Al jest jednakowa i niższa od poprzedniej serii około dwukrotnie. Powierzchnia pozorna zajmowana przez 1 miejsce kwasowe rośnie od 96 do 213 Å<sup>2</sup> ze wzrostem wielkości por i zmniejszeniem powierzchni (nie uwzględniając wąskoporowatego żelu A<sub>1</sub>). Ilość centrów kwasowych przypadająca na 1 atom glinu maleje od 1,7 do 0,6 centrów na 1 atom glinu w miarę przechodzenia od żeli wąsko- do szerokoporowatych, co jest dowodem, że ilość miejsc kwasowych wytworzonych przez 1 atom glinu zależy od krzywizny powierzchni i rośnie ze wzrostem krzywizny.

W tablicy 9 i 10 przedstawiono własności katalizatorów z tablicy 7 i 8 odpowiednio w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego i krakingu kumenu. W przypadku pierwszej serii katali-

Tablica 9

Aktywność i selektywność katalizatorów  $Al_2O_3$  -  
 żel krzemionkowy w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego.  
 10 ml katalizatora, przepływ 6 ml cieczy/godz., aktywacja  $400^\circ$   
 przez 2 godziny. Temperatura: seria I -  $310^\circ$ , seria II -  $280^\circ$

Seria	Nr i symbol katalizatora z tablicy 7	Stopień przemiany ułamek molowy		Aktywność właściwa stopień przemiany $\times 10^4/m^2$	Aktywność właściwa na 1 atom Al $\times 10^{18}$	Aktywność właściwa na 1 miejsce kwasowe $\times 10^{18}$
		10 ml katalizatora				
		propyle- nu	acetonu			
1	2	3	4	5	6	7
I	2 - AS	0,803	0,081	8,4	4,4	12,8
	4 - AS	0,924	0,065	12,7	10,6	25,0
	6 - AS	0,897	0,059	22,8	10,4	28,5
	8 - AS	0,921	0,000	14,0	14,0	22,0
	10 - AS	0,935	0,017	12,3	7,7	35,0
II	2 - AS	0,767	0,002	6,2	3,3	9,6
	4 - AS	0,658	-	8,4	7,0	16,5
	6 - AS	0,946	ślady	25,2	11,5	31,5
	9 - AS	0,803	-	10,2	7,3	20,2

Tablica 10

Własności katalizatorów  $Al_2O_3$  -  
 - żel krzemionkowy w reakcji krakingu kumenu.  
 10 ml katalizatora, przepływ 6 ml cieczy/godz., aktywacja  $470^\circ$   
 przez 2 godziny, temperatura krakingu  $470^\circ$

Nr i symbol katalizatora z tablicy 8	Ilość gazu w warunkach normalnych ml	Zawartość propylenu w gazie % obj.	Stopień przemiany ułamek molowy/10 ml katalizatora	Aktywność właściwa stopień przemiany $\times 10^4/m^2$	Aktywność właściwa na 1 atom Al $\times 10^{18}$	Aktywność właściwa na 1 miejsce kwasowe $\times 10^{18}$
1	2	3	4	5	6	7
1 Si - Al	522	58,5	0,323	0,9	4,5	2,6
2 Si - Al	638	77,0	0,501	3,3	5,5	3,2
3 Si - Al	630	75,0	0,480	3,3	5,5	4,7
4 Si - Al	541	80,0	0,443	5,1	7,2	9,1
5 Si - Al	437	78,5	0,350	5,1	6,4	10,9

lizatorów (tablica 7) aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego (tablica 8), obliczona na 1 atom Al jak i na 1 czynne miejsce kwasowe, (uwzględniając błąd wyznaczania tych wielkości, wynoszący do 50%) jest stała. Dla drugiej serii katalizatorów badanych w reakcji krakingu występuje zasadnicza różnica. Aktywność obliczona na 1 atom glinu jest wielkością stałą (błąd wyznaczania do 50%) dla całej serii, zaś aktywność obliczona na 1 centrum kwasowe rośnie ze wzrostem rozmiarów por katalizatora około 4 razy (tablica 10, kolumna 6 i 7).

Zmniejszenie się oporów dyfuzyjnych, jakie występują [67] w przypadku reakcji katalitycznego krakingu, powodują prawdopodobnie wzrost aktywności właściwej przy przejściu od żeli wąsko- do szerokoporowatych.

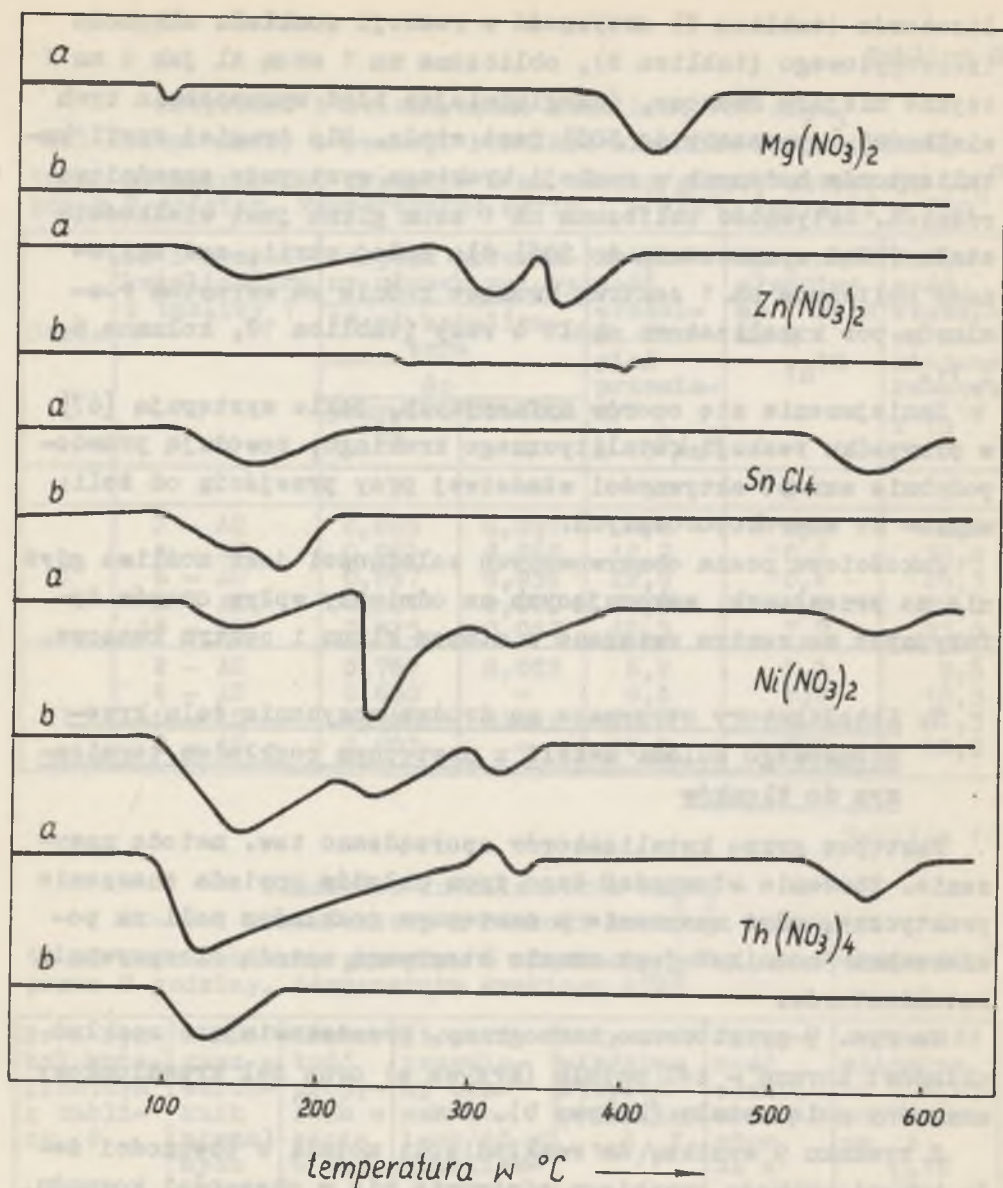
Jakościowa ocena obserwowanych zależności jest możliwa gdyż nie ma przesłanek, wskazujących na odmienny wpływ oporów dyfuzyjnych na centra związane z atomem glinu i centra kwasowe.

#### 5. Katalizatory otrzymane na drodze nasycania żelu krzemionkowego solami metali z następnym rozkładem termicznym do tlenków

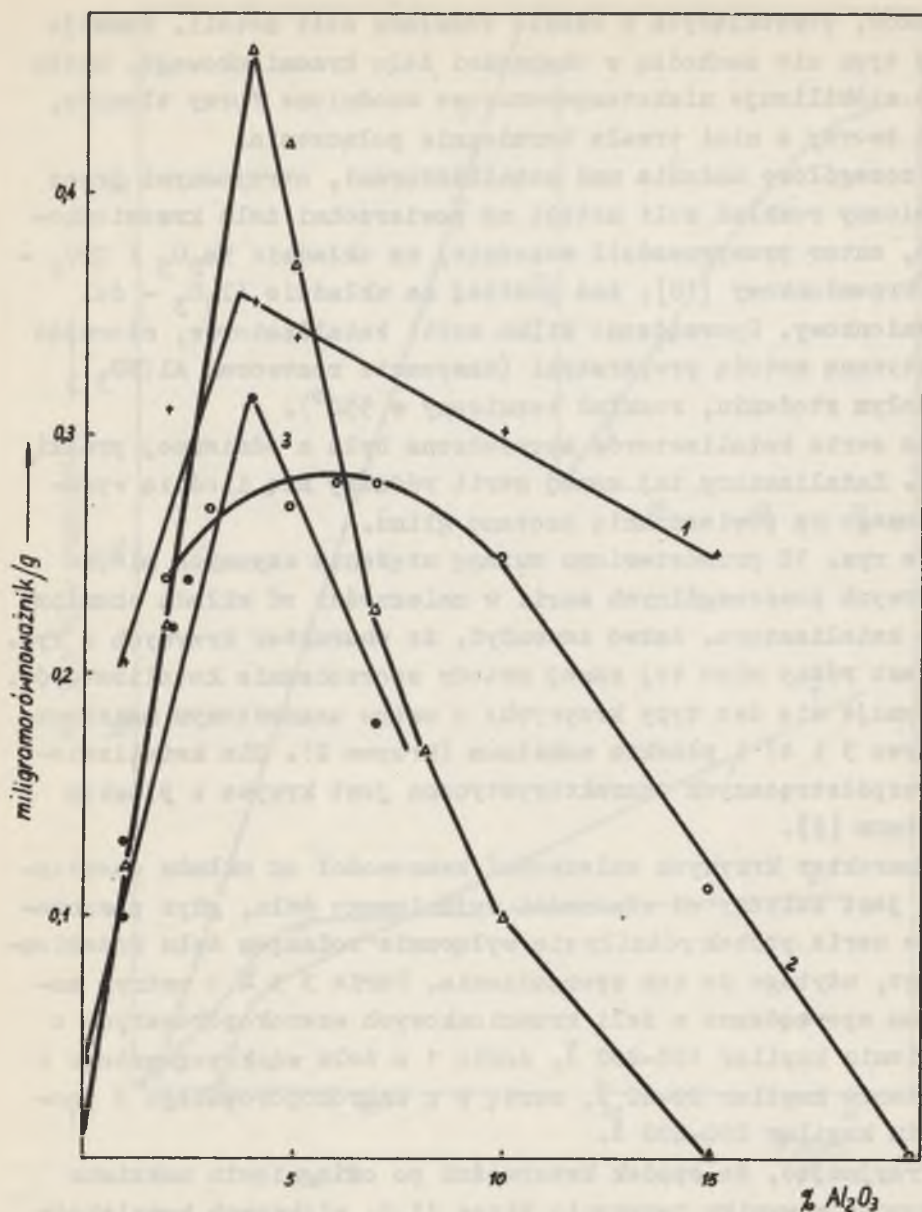
Następna grupą katalizatorów sporządzano tzw. metodą nasycania. Zbadanie własności tego typu układów posiada znaczenie praktyczne, gdyż nasycanie z następnym rozkładem soli na powierzchni "nośnika" jest często stosowaną metodą otrzymywania katalizatorów.

Na rys. 9 przytoczono termogramy, przedstawiające rozkład układów: korund - sól metalu (krzywa a) oraz żel krzemionkowy nasycony solą metalu (krzywa b).

Z rysunku 9 wynika, że rozkład soli metali w obecności żelu krzemionkowego przebiega odmiennie niż w obecności korundu. Różnice polegają na zaniku szeregu efektów endtermicznych w układzie: żel - sól metalu, występujących w temperaturach powyżej 300°. Rozkład badanych soli zachodzi w większości przypadków poniżej tej temperatury, efekty wymienione - jak stwierdzono na drodze rentgenograficznej związane są z przemianami



Rys. 9 Termogramy rozkładu azotanów metali w obecności korundu /krzywa a/ i w obecności żelu krzemionkowego /krzywa b/. Wszystkie próbki zawierały 10% wag. azotanu.



Rys. 10 Stężenie centrów kwasowych katalizatorów glinokrzemianowych otrzymanywanych przez nasycanie żelu krzemionkowego roztworem azotanu glinu i termiczny rozkład w 550 °C. Każda krzywa odpowiada serii katalizatorów sporządzonej z tego samego żelu.

tlenków, powstających w czasie rozkładu soli metali. Reakcje tego typu nie zachodzą w obecności żelu krzemionkowego, który albo stabilizuje niskotemperaturowe uwodnione formy tlenków, albo tworzy z nimi trwałe termicznie połączenia.

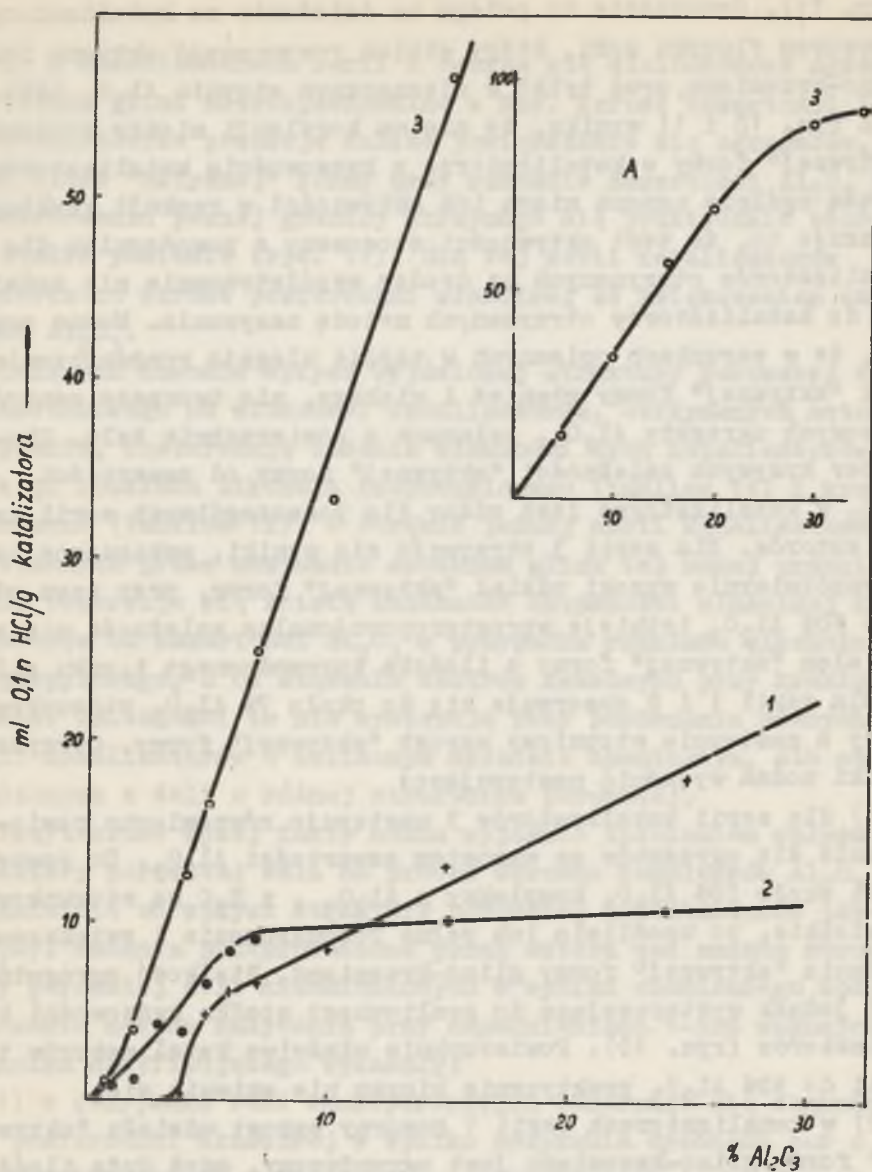
Szczegółowe badania nad katalizatorami, otrzymanymi przez termiczny rozkład soli metali na powierzchni żelu krzemionkowego, autor przeprowadził wcześniej na układzie  $Ta_2O_5$  i  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy [18], zaś poniżej na układzie  $Al_2O_3$  - żel krzemionkowy. Sporządzono kilka serii katalizatorów, stosując identyczną metodę preparatyki (nasycanie roztworem  $Al(NO_3)_3$  o stałym stężeniu, rozkład termiczny w  $550^\circ$ ).

Każda seria katalizatorów sporządzona była z odmiennej próbki żelu. Katalizatory tej samej serii różniły się ilością wprowadzonego na powierzchnię azotanu glinu.

Na rys. 10 przedstawiono zmianę stężenia czynnych miejsc kwasowych poszczególnych serii w zależności od składu chemicznego katalizatora. Łatwo zauważyć, że charakter krzywych z rys. 10 jest różny mimo tej samej metody sporządzania katalizatorów. Otrzymuje się dwa typy krzywych: o ostro zaznaczonym maksimum (krzywe 3 i 4) i płaskim maksimum (krzywa 2). Dla katalizatorów współstrącanych charakterystyczna jest krzywa z płaskim maksimum [2].

Charakter krzywych zależności kwasowości od składu chemicznego jest zależny od własności wyjściowego żelu, gdyż poszczególne serie próbek różniły się wyłącznie rodzajem żelu krzemionkowego, użytego do ich sporządzania. Serie 3 i 4 o ostrym maksimum sporządzano z żeli krzemionkowych szerokoporowatych o promieniu kapilar 100-200 Å, serię 1 z żelu wąskoporowatego o promieniu kapilar 20-40 Å, serię 2 z szerokoporowatego o promieniu kapilar 200-400 Å.

Przyjmując, że spadek kwasowości po osiągnięciu maksimum następuje w wyniku tworzenia przez  $Al_2O_3$  większych kompleksów na powierzchni żelu, charakter krzywych z rys. 10 wyjaśnić można wpływem porowatości żelu na mechanizm wzrostu agregatów  $Al_2O_3$ . Za tego rodzaju koncepcją przemawiają również wyniki oznaczeń tzw. "aktywnej" formy  $Al_2O_3$  w glino-krzemianach [68]



Rys. 11 Stężenie „aktywnej” formy katalizatorów glinokrzemianowych otrzymanych metodą impregnacji. Nr krzywych odpowiadają nr serii katalizatorów z rys.10. Rys.11 A - krzywa 3, z rys.11 w całym zakresie badanego składu chem. układu.

(rys. 11). Oznaczenie to polega na działaniu na katalizatory roztworem fluorku sodu, który winien rozpuszczać aktywną formę glino-krzemianu, oraz tylko w nieznacznym stopniu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (68).

Z rys. 10 i 11 wynika, że nie ma korelacji między stężeniem "aktywnej" formy w katalizatorze a kwasowością katalizatorów, będącą ogólnie uznaną miarą ich aktywności w reakcji krakingu. Wskazuje to, że test aktywności stosowany z powodzeniem dla katalizatorów otrzymanych na drodze współstrącania nie nadaje się do katalizatorów otrzymanych metodą nasycania. Można przyjąć, że w warunkach opisanych w teście ulegają rozpuszczeniu obok "aktywnej" formy również i większe, nie tworzące centrów kwasowych agregaty  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , związane z powierzchnią żelu. Charakter krzywych zależności "aktywnej" formy od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w katalizatorze jest różny dla poszczególnych serii katalizatorów. Dla serii 3 otrzymuje się wyniki, wskazujące na niewspółmiernie wysoki udział "aktywnej" formy, przy czym od 0 do 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  istnieje wprostproporcjonalna zależność między udziałem "aktywnej" formy a ilością wprowadzonego tlenku glinu.

Dla serii 1 i 2 obserwuje się do około 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stosunkowo silny a następnie stopniowy wzrost "aktywnej" formy. Otrzymane wyniki można wyjaśnić następująco:

1) dla serii katalizatorów 3 następuje równomierne powiększanie się agregatów ze wzrostem zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Do zawartości około 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kompleksy  $n \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  są stosunkowo niewielkie, co umożliwia ich pełne rozpuszczenie i zwiększenie stężenia "aktywnej" formy glino-krzemianu. Wielkość agregatów jest jednak wystarczająca do gwałtownego spadku kwasowości katalizatorów (rys. 10). Powierzchnia właściwa katalizatorów tej serii do 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praktycznie biorąc nie zmienia się,

2) w katalizatorach serii 1 pozorny wzrost udziału "aktywnej" formy glino-krzemianu jest ograniczony, gdyż duża ilość wprowadzonego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zostaje zużyta na zatykanie mniejszych por żelu i jest niedostępna dla czynnika rozpuszczającego. Stwierdzono dla tej serii katalizatorów zmniejszanie się powierzchni właściwej ze zwiększaniem zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w układzie,



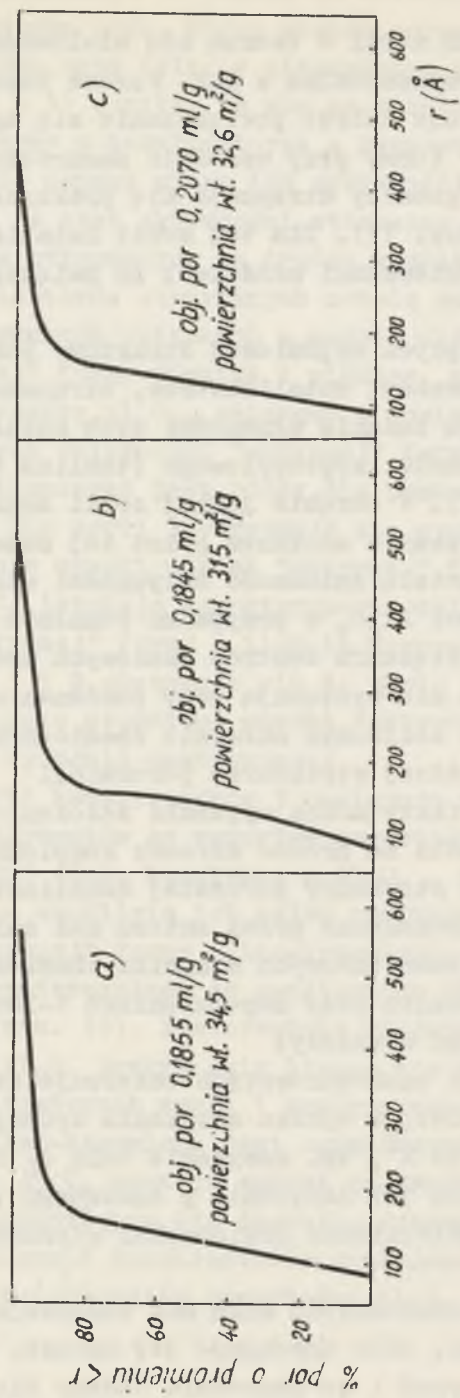
3) w katalizatorach serii 2 tworzą się wieloatomowe agregaty tlenku glinu nierozpuszczalne w NaF. Wzrost zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w katalizatorze powoduje dalsze powiększanie się agregatów, stąd ilość "aktywnej" formy przy wzroście zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po przekroczeniu pewnej granicy utrzymuje się praktycznie biorąc na stałym poziomie (rys. 11). Dla tej serii katalizatorów stwierdzono wzrost powierzchni właściwej ze zwiększeniem zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dalszych dowodów wpływu wyjściowej struktury porowatej żelu krzemionkowego na własności katalizatorów, otrzymanych metodą nasycania, dostarczają badania własności tych katalizatorów w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego (tablica 11) i krakingu kumenu (tablica 12). W obrębie jednej serii katalizatorów, otrzymanych przez nasycanie azotanem glinu tej samej próbki żelu, obserwuje się ścisłą zależność aktywności właściwej katalizatorów od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w przypadku rozkładu alkoholu izopropylowego, a od stężenia centrów kwasowych przy krakingu kumenu. Zależności te nie występują przy porównaniu różnych serii katalizatorów o zbliżonym składzie chemicznym, ale sporządzonych z żeli o różnej strukturze porowatej.

Przytoczone wyżej fakty można wyjaśnić założeniem wpływu struktury porowatej żelu na proces wzrostu kompleksów  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niezależnie od wpływu struktury porowatej katalizatorów (dyfuzja). Badania przeprowadzone przez autora nad zmianą struktury porowatej żeli krzemionkowych w wyniku chemicznego modyfikowania metodą nasycania przy wypełnieniach 1-30% wagowych czynnika modyfikującego wykazały:

1) w przypadku żeli wąskoporowatych obserwuje się degradację powierzchni właściwej w wyniku zatykania drobnych por o wymiarach promieni  $\leq 20 \text{ \AA}^2$ , np. nasycanie żelu  $\text{A}_6$  roztworem  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  do osiągnięcia 30% nasycenia z następnym termicznym rozkładem powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej z 732 do  $610 \text{ m}^2/\text{g}$ .

2) dla żeli szerokoporowatych albo nie obserwuje się wyraźnych zmian powierzchni, albo następuje jej wzrost. Rozkład por o promieniu  $\geq 75 \text{ \AA}$  przed i po nasyceniu badany dla szeregu



Rys. 12 Rozkład por o promieniu  $\gg 75 \text{ \AA}$ , a - żel krzemionkowy A<sub>6</sub>, b - żelu A<sub>6</sub> modyfikowanego CdO / 30% wag/, c - żelu A<sub>6</sub> modyfikowanego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 30% wag.!

preparatów nie ulega zazwyczaj większym zmianom, co dobrze obrazuje przytoczony przykładowo rysunek 12. Wzrost powierzchni i to często bardzo znaczny można wyjaśnić wobec powyższego tworzeniem się drobnoporowatej warstwy, zbudowanej ze składnika modyfikującego na powierzchni szerokoporowatego żelu.

Tablica 11

Odwodnienie alkoholu izopropylowego do propylenu  
na katalizatorach glino-krzemianowych,  
otrzymanych metodą nasycania żelu krzemionkowego  
azotanem glinowym z rozkładem termicznym w 550°

Temperatura reakcji 200°, 10 ml katalizatora, przepływ 25 ml  
cieczy/godz.

Nr	Symbol żelu z tabli- cy 1	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w % wagowych	Stopień przemiany w ułamku molowym (1 g katalizatora)	Kwasowość w miligra- morównoważ- nikach/g	Aktywność właściwa stopień przemiany $\times 10^4/m^2$
1	2	3	4	5	6
1	B <sub>3</sub>	4	0,296	0,101	16,8
2	B <sub>3</sub>	10	0,291	0,119	18,0
3	B <sub>3</sub>	15	0,302	0,141	18,3
4	C <sub>1</sub>	2	0,196	0,090	8,3
5	C <sub>1</sub>	4	0,258	0,137	10,2
6	C <sub>1</sub>	15	0,276	0,206	15,0
7	C <sub>3</sub>	2	0,319	0,077	15,3
8	C <sub>3</sub>	4	0,310	0,101	16,7
9	C <sub>3</sub>	15	0,304	0,146	18,7
10	C <sub>6</sub>	2	0,207	0,080	10,9
11	C <sub>6</sub>	4	0,228	0,086	15,2
12	C <sub>6</sub>	15	0,277	0,095	18,6

Kraking kumenu na katalizatorach glino-krzemianowych,  
otrzymanych przez nasycanie azotanem glinowym  
z rozkładem w 550°

Temperatura reakcji 400°, 10 ml katalizatora, przepływ 25 ml  
cieczy/godz.

Nr	Symbol żelu z tablicy 1	Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % wag	Stopień prze- miany w ukła- m molowym/10 ml katalizatora	Kwaso- wość w miligra- morówno- ważnikach /g	Aktyw- ność właściwa stopień przemiany x 10 <sup>4</sup> /m <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
1	B <sub>3</sub>	4	0,142	0,101	4,4
2	B <sub>3</sub>	10	0,168	0,119	6,2
3	B <sub>3</sub>	15	0,368	0,141	13,5
4	C <sub>1</sub>	2	0,189	0,090	3,0
5	C <sub>1</sub>	4	0,190	0,137	3,3
6	C <sub>1</sub>	15	0,257	0,206	4,0
7	C <sub>3</sub>	2	0,110	0,077	3,3
8	C <sub>3</sub>	4	0,084	0,101	2,4
9	C <sub>3</sub>	15	0,118	0,146	3,4
10	C <sub>5</sub>	2	0,082	0,080	3,2
11	C <sub>5</sub>	4	0,092	0,086	5,0
12	C <sub>5</sub>	15	0,130	0,095	5,7
13	D <sub>1</sub>	2	0,109	0,094	2,2
14	D <sub>1</sub>	4	0,219	0,162	5,1
15	D <sub>1</sub>	15	0,427	0,225	10,3

6. Katalizatory otrzymane przez wytrącanie wodorotlenków  
metali w obecności rozdrobnionego żelu krzemionkowego

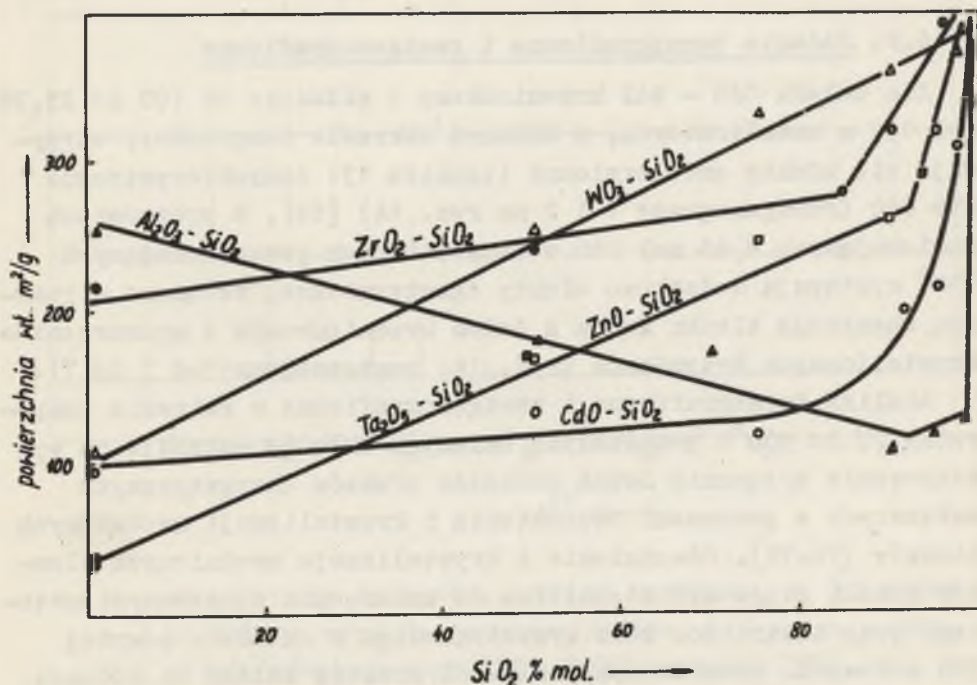
Metodą tą otrzymano układy CdO-, ZnO-, ZrO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-,  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-, WO<sub>3</sub> - żel krzemionkowy.

Dla każdego układu sporządzano identyczną metodą serię pre-  
paratów o zmieniającej się zawartości tlenku metalu od 100 do  
około 2% mol.

Sposób sporządzania: do roztworu odpowiednich związków metali o stężeniu około 0,1 mola/l dodawano żelu krzemionkowego B<sub>1</sub> (tablica 1), przesianego przez sito 10000 oczek/cm<sup>2</sup>. Mieszając, wkraplało do roztworu w temperaturze pokojowej czynnik wytrącający, sączono, odmywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony wytworzonych soli. Suszono w temperaturze 25° do stałej masy.

### 6.1. Charakterystyka struktury porowatej katalizatorów

Nawet przy niewielkich ilościach wprowadzonego tlenu metalu struktura porowata katalizatorów odbiega znacznie od struktury wyjściowego żelu.



Rys. 13 Zmiany powierzchni właściwej katalizatorów tlenek metalu - żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego.

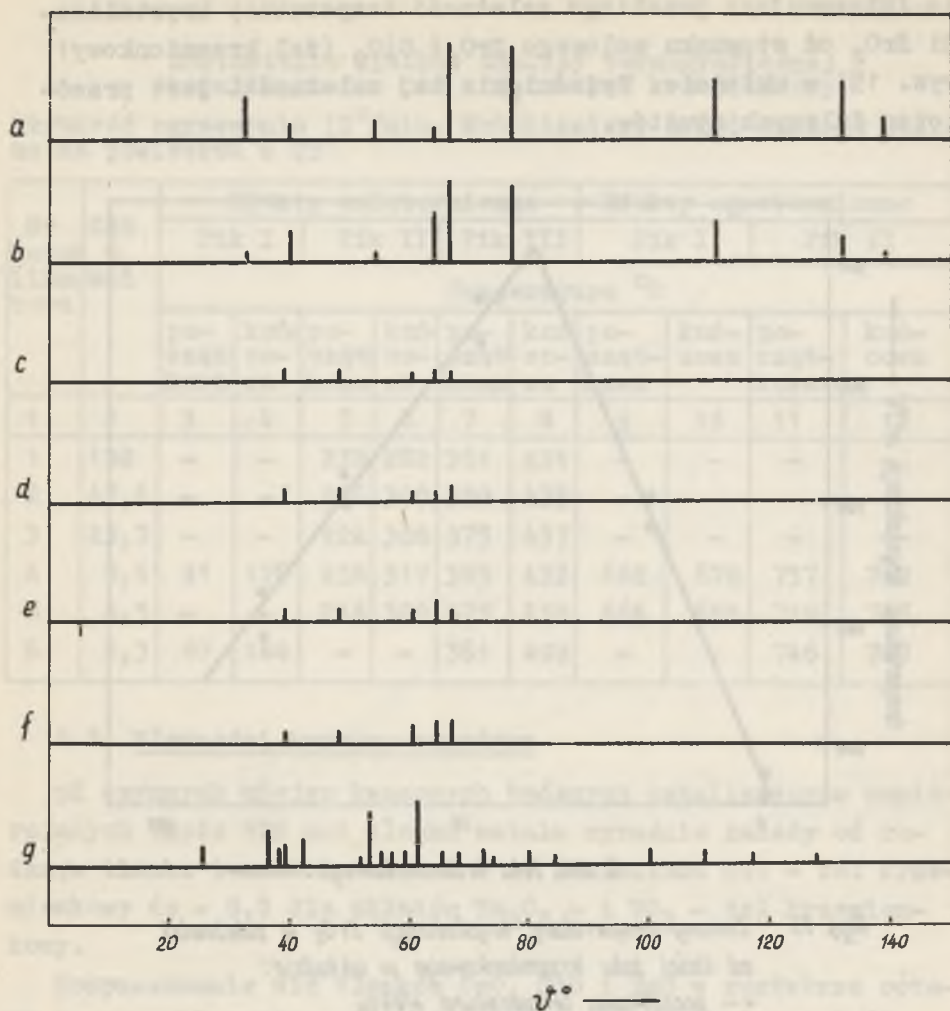
Obszar gwałtownej zmiany powierzchni przypada na układy, zawierające poniżej 20% tlenku metalu. Od 100 do 20% molowych tlenku metalu obserwuje się stopniowy wzrost powierzchni właściwej. Dla układu  $WO_3$  - żel krzemionkowy prostoliniowy wzrost powierzchni przypada na cały badany zakres.

Interesującą zależność obserwuje się dla układu  $Al_2O_3$  - żel krzemionkowy, gdzie na krzywej zależności powierzchni właściwej od składu występuje wyraźnie minimum. Wszystkie przedstawione zależności można wyjaśnić, biorąc pod uwagę takie elementy jak: wielkość tworzących się agregatów wodorotlenku czy tlenku metalu, strukturę porowatą żelu, powinowactwo chemiczne składników oraz skłonność poszczególnych tlenków metali do tworzenia układów o rozwiniętej powierzchni.

## 6.2. Badania termograficzne i rentgenograficzne

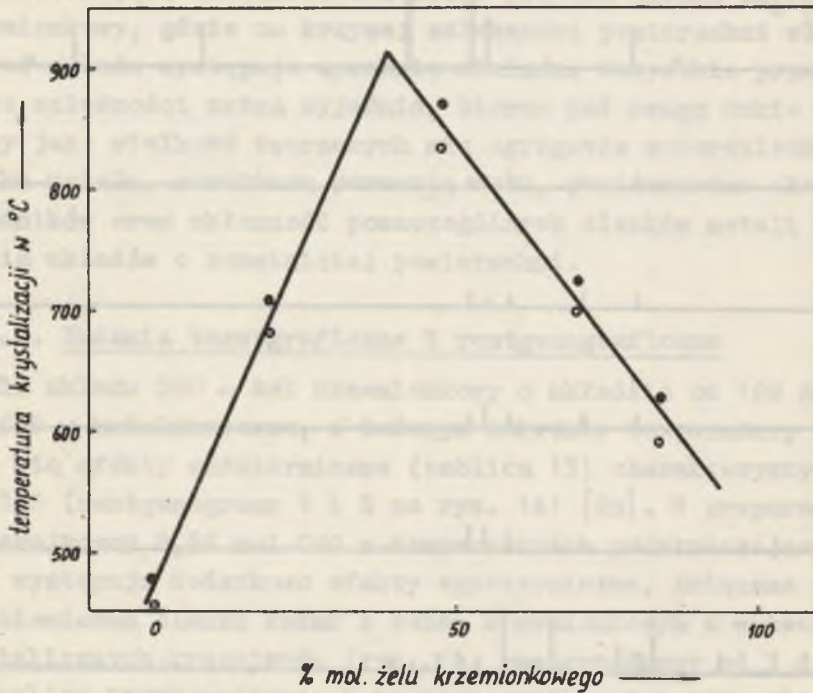
Dla układu  $CdO$  - żel krzemionkowy o składzie od 100 do 23,7% mol  $CdO$  w katalizatorze, w badanym zakresie temperatury otrzymuje się efekty endotermiczne (tablica 13) charakterystyczne dla  $CdO$  (rentgenogramy 1 i 2 na rys. 14) [69]. W preparatach zawierających 8,6% mol  $CdO$  w temperaturach przekraczających  $500^\circ$  występują dodatkowo efekty egzotermiczne, związane z reakcją chemiczną tlenku kadmu z żelazem krzemionkowym z wytworzeniem krystalicznych krzemianów (rys. 14, rentgenogramy od 3 do 7).

Analiza termograficzna i rentgenograficzna w zakresie temperatur 25 do  $900^\circ C$  pozostałych badanych układów wskazuje na występowanie wyłącznie dwóch rodzajów efektów energetycznych związanych z procesami odwodnienia i krystalizacji uwodnionych tlenków [70-72]. Odwodnienie i krystalizacja uwodnionych tlenków metali staje się niemożliwa do zmierzenia stosowanymi metodami przy zawartości żelu krzemionkowego w układzie powyżej 90% molowych. Granica wykrywalności efektów zależy od rodzaju tlenku. Zakresy temperatur, w których występują efekty energetyczne charakterystyczne dla krystalizacji tlenków metali, dla układów: tlenek metalu - żel krzemionkowy albo praktycznie nie zmieniają się np. dla układu  $CdO - SiO_2$  (tablica 13), albo ulegają przesunięciu w kierunku wyższych temperatur. Szczegól-



Rys. 14 Rentgenogramy katalizatorów CdO - żel krzemionkowy, a- CdO prażony w 900°C, b - katalizator zawierający 23,7% mol CdO prażony w 800°C, c- katalizator zawierający 4,5% mol. CdO prażony w 700°C, d- jak w c prażony w 800°C e- katalizator zawierający 2,5% mol. CdO prażony w 700°C, f- w 800°C i g- w 900°C

nie interesująco przebiega zależność temperatury krystalizacji  $ZrO_2$  od stosunku molowego  $ZrO_2:SiO_2$  (żel krzemionkowy) (rys. 15) w układzie. Wyjaśnienie tej zależności jest przedmiotem dalszych studiów.



Rys. 15 Zmiany temperatury krystalizacji  $ZrO_2$  w zależności od ilości żelu krzemionkowego w układzie:

- - początkowa temperatura efektu
- - końcowa temperatura efektu



Zestawienie wyników analizy termograficznej katalizatorów CdO x H<sub>2</sub>O - żel krzemionkowy

Szybkość ogrzewania 10<sup>0</sup>/min. Katalizatory przed analizą suszono na powietrzu w 25<sup>0</sup>

Nr katalizatora	CdO % mol	Efekty endotermiczne						Efekty egzotermiczne			
		Pik I		Pik II		Pik III		Pik I		Pik II	
		Temperatura °C									
		po- czą- kowa	koń- co- wa	po- czą- kowa	koń- co- wa	po- czą- kowa	koń- co- wa	po- czą- kowa	koń- cowa	po- czą- kowa	koń- cowa
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	100	-	-	238	282	361	431	-	-	-	-
2	47,6	-	-	206	300	350	435	-	-	-	-
3	23,7	-	-	224	308	375	437	-	-	-	-
4	8,6	91	176	236	317	383	432	662	678	737	762
5	4,5	-	-	246	300	375	450	664	683	719	765
6	2,3	87	184	-	-	361	408	-	-	746	783

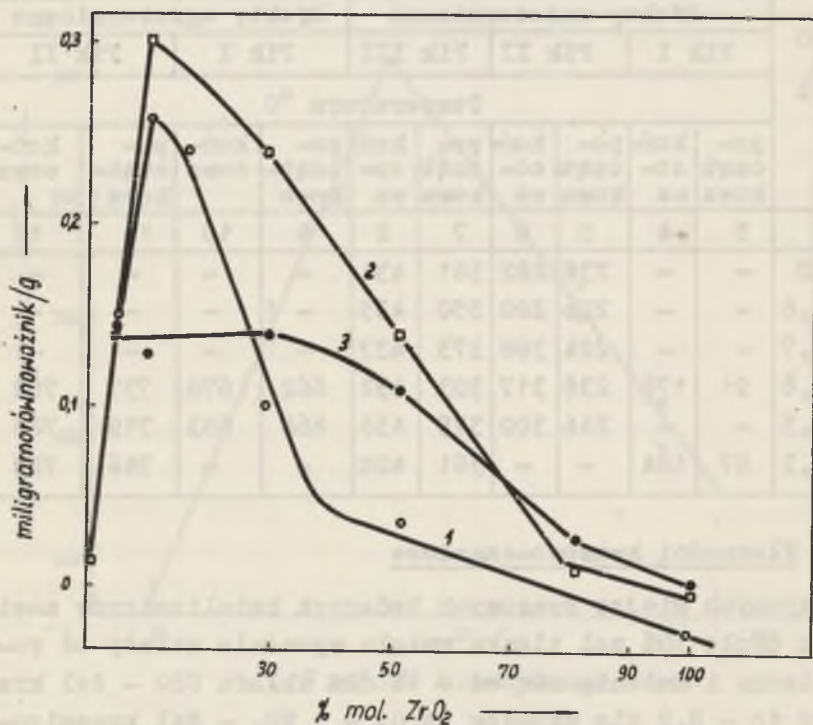
6.3. Własności kwasowo-zasadowe

pK czynnych miejsc kwasowych badanych katalizatorów zawierających około 10% mol tlenku metalu wyraźnie zależy od rodzaju tlenku i zmienia się od + 11 dla układu CdO - żel krzemionkowy do - 8,2 dla układów Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - i WO<sub>3</sub> - żel krzemionkowy.

Rozpuszczanie się tlenków CaO, CdO i ZnO w roztworze octanu amonu wykluczało możliwość oznaczenia stężenia centrów kwasowo-zasadowych metodą wymiany jonowej dla katalizatorów, zawierających wyżej wymienione tlenki.

Na rys. 16 przedstawiono zmiany stężenia centrów kwasowych katalizatorów ZrO<sub>2</sub> - żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego dla kilku temperatur kalcynacji. Dla temperatur kalcynacji 200<sup>0</sup> i 400<sup>0</sup> ostro zarysowane stężenie maksymalne centrów kwasowych występuje dla preparatów, zawierających około 5% mol ZrO<sub>2</sub> (krzywe 1 i 2).

$ZrO_2$  i żel krzemionkowy w warunkach pomiaru nie wykazują praktycznie biorąc kwasowości Brönsteda, więc o wartości jej decydować będzie ilość powstających centrów kwasowych. Istnienie obszaru gwałtownego wzrostu kwasowości można tłumaczyć



Rys. 16 Kwasowość katalizatorów  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy o różnym składzie chemicznym.  
 Krzywa 1- temperatura kalcynacji 200 °C,  
 krzywa 2- 400 °C i krzywa 3- 600 °C.

dla zakresu składu chemicznego od 0 do około 10%  $ZrO_2$  wzrostem ilości centrów, zaś dla zakresu od około 70 do 10%  $ZrO_2$  zmniejszeniem stopnia agregacji tworzących się cząstek  $ZrO_2$  związanych z powierzchnią żelu. Wynika stąd, że maksimum kwasowości odpowiada takiemu składowi chemicznemu, przy którym osiąga się najwyższe stężenie powierzchniowe kompleksów  $ZrO_2$  - żel o

"właściwym" stopniu agregacji, gdyż tak niedomiar jak i nadmiar  $ZrO_2$  w katalizatorze zmniejsza stężenie czynnych miejsc kwasowych powierzchni.

Wielkość tworzących się agregatów  $ZrO_2$  w przypadku układów współstrącanych zależy prawdopodobnie w znacznie mniejszym stopniu od składu chemicznego, co prowadzi do stopniowej zmiany kwasowości ze zmianą składu katalizatorów i do charakterystycznego płaskiego maksimum [36, 73, 74].

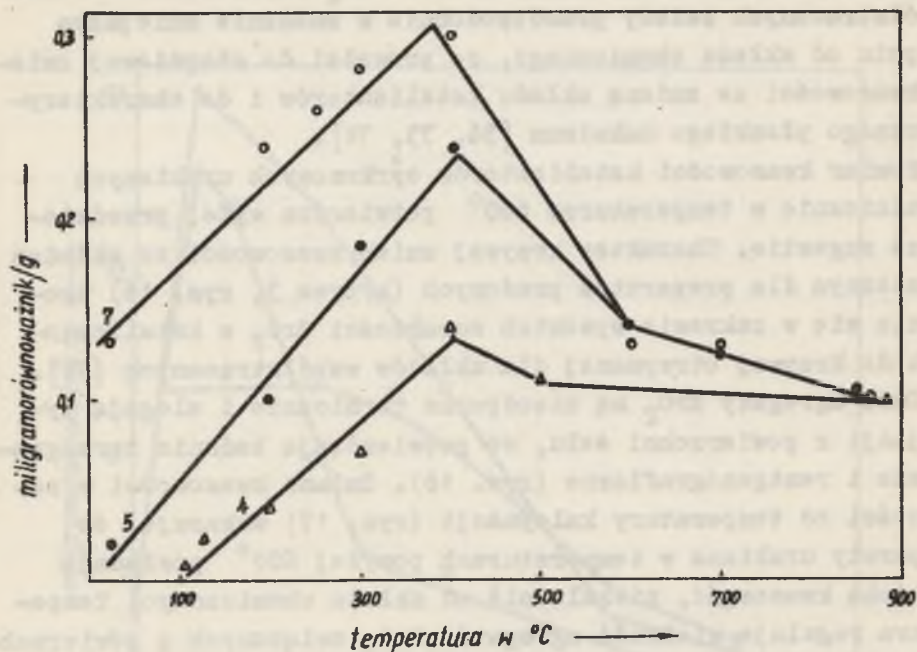
Pomiar kwasowości katalizatorów cyrkonowych urabianych termicznie w temperaturze  $600^\circ$  potwierdza wyżej przedstawione sugestie. Charakter krzywej zmian kwasowości ze składem chemicznym dla preparatów prażonych (krzywa 3, rys. 16) upodabnia się w zakresie wysokich zawartości  $ZrO_2$  w katalizatorach do krzywej otrzymanej dla układów współstrącanych [74].

Duże agregaty  $ZrO_2$  są nieodporne termicznie i ulegają dysocjacji z powierzchni żelu, co potwierdzają badania termograficzne i rentgenograficzne (rys. 16). Zmiana kwasowości w zależności od temperatury kalcynacji (rys. 17) wskazuje, że preparaty urabiane w temperaturach powyżej  $600^\circ$  posiadają zbliżoną kwasowość, niezależnie od składu chemicznego. Temperatura reguluje wielkość agregatów  $ZrO_2$  związanych z powierzchnią żelu, a tym samym zgodnie z hipotezą autora stężenie centrów kwasowych na powierzchni.

Jak wynika z rys. 17 optymalna temperatura kalcynacji wynosi około  $400^\circ$  dla wszystkich badanych układów.

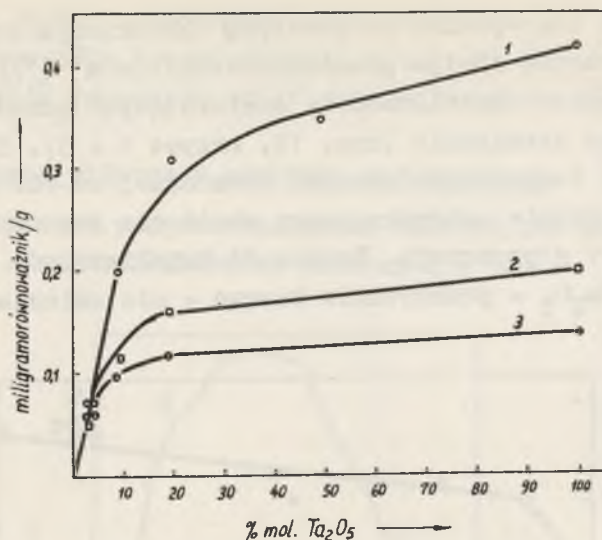
Katalizatory  $Al_2O_3$  - żel krzemionkowy, sporządzone identycznie jak układy  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy, odznaczają się małym stężeniem centrów kwasowych - stężenie to nie przekracza 0,1 miligramorównoważnika/g. Kwasowość układów, jak stwierdzono na drodze doświadczalnej, rośnie od 0,0 do 0,10 miligramorównoważników/g w miarę zmniejszania zawartości  $Al_2O_3$  w katalizatorze od 100 do 2% molowych. W czasie wytrącania tworzą się głównie duże agregaty  $Al_2O_3$ , nawet przy niewielkich stężeniach tlenu glinu na powierzchni żelu.

Na rys. 18 przedstawiono zmianę stężenia czynnych miejsc kwasowych katalizatorów  $Ta_2O_5$  - żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego.

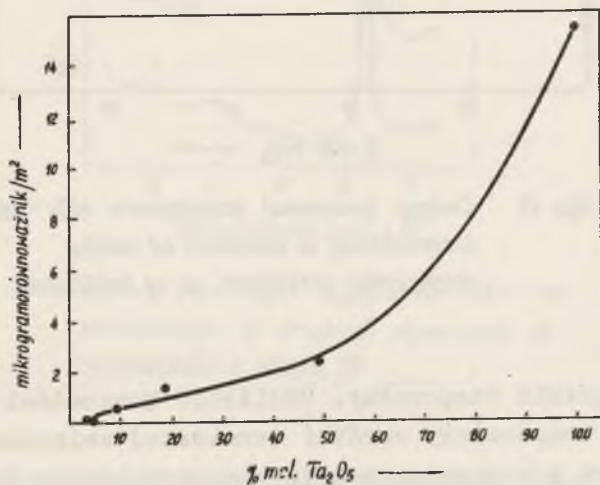


Rys. 17 Wpływ obróbki termicznej na kwasowość katalizatorów  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy. Nr krzywych odpowiadają katalizatorom zawierającym: nr 4 - 52, nr 5 - 30 i nr 7 - 10 % mol.  $ZrO_2$

We wcześniejszej pracy [79] podano wyjaśnienie zmian stężenia czynnych miejsc kwasowych układu  $Ta_2O_5$  - żel krzemionkowy ze wzrostem zawartości  $Ta_2O_5$  z uwzględnieniem zmian powierzchni właściwej. Założono, że w obszarze niskich stężeń  $Ta_2O_5$  w katalizatorze [72] (rys. 18) powstaje warstwa pięciotlenku tantalu związana z powierzchnią żelu poprzez miejsca kwasowe. Pojawieniu się wolnej fazy pięciotlenku towarzyszy wykładniczy wzrost krzywej przedstawionej na rys. 18a. Kwasowość ukła-



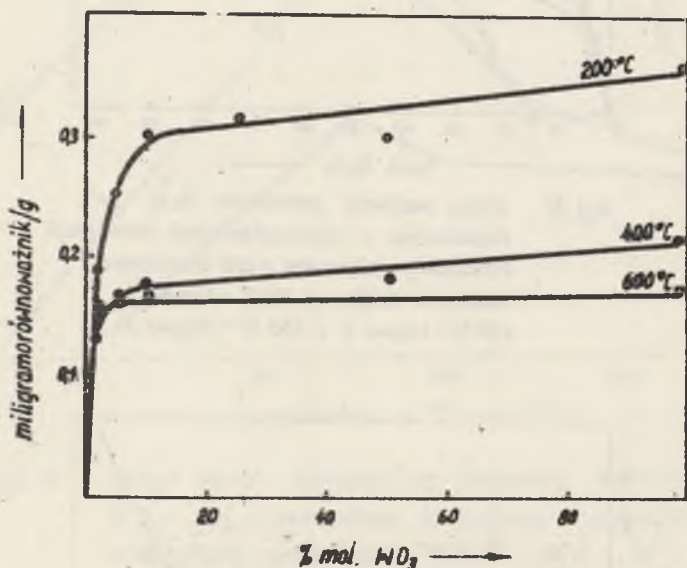
Rys. 18 Zmiany kwasowości katalizatorów  $Ta_2O_5$  - żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego. Katalizatory kalcynowano przed oznaczeniem kwasowości kolejno w 100 °C - krzywa 1, 200 °C - krzywa 2 i 450 °C - krzywa 3.



Rys 18a Zmiany kwasowości katalizatorów  $Ta_2O_5$  - żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego. Katalizatory kalcynowano przed oznaczeniem kwasowości w 100 °C.

du rośnie od tego punktu do wartości charakterystycznej dla  $Ta_2O_5$ , wynoszącej  $15-19 \mu$  gramorównoważników/ $m^2$  [72].

Centra kwasowe katalizatorów zawierających ponad 20%  $Ta_2O_5$  są nieodporne termicznie (rys. 18, krzywe 1 i 3). Dla  $Ta_2O_5$  podwyższenie temperatury obróbki termicznej; od 100 do  $450^\circ$  prowadzi do prawie czterokrotnego obniżenia kwasowości przeliczonej na 1 g preparatu. Kwasowość katalizatorów zawierających do 5%  $Ta_2O_5$  - praktycznie biorąc - nie zmienia się w wy-



Rys. 19 Zmiany kwasowości katalizatorów  $WO_3$ -żel krzemionkowy w zależności od składu chemicznego przeliczone na 1g katalizatora.

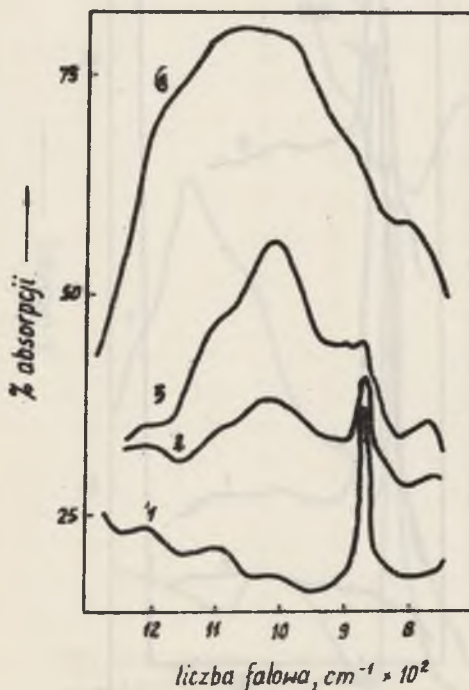
mienionym zakresie temperatur. Obniżenie kwasowości  $Ta_2O_5$  z podwyższeniem temperatury obróbki termicznej związane jest z nieodwracalnym procesem agregacji bezpostaciowych form tantanu [72], proces ten dla związanego z powierzchnią żelu  $Ta_2O_5$  nie zachodzi.

Na rys. 19 przedstawiono zmiany stężenia centrów kwasowych katalizatorów  $WO_3$  - żel krzemionkowy ze zmianą składu oraz

temperatury obróbki termicznej. Nie obserwuje się tutaj wyraźnego wpływu żelu krzemionkowego na zmianę odporności termicznej centrów kwasowych trójtlenku wolframu.

#### 6.4. Badania widmowe w zakresie podczerwieni

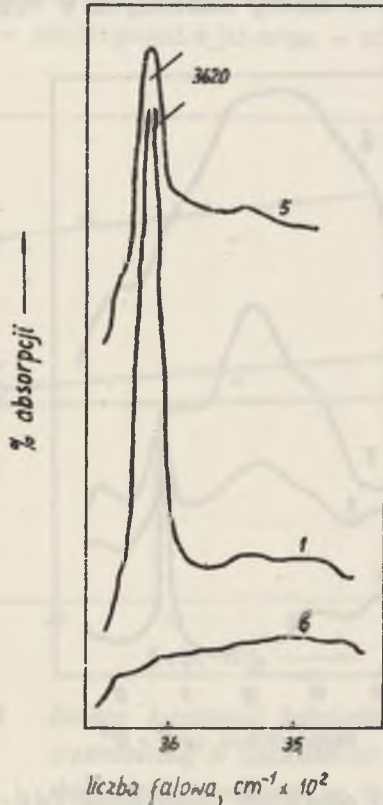
Na rys. 20 i 21 przytoczono widma absorpcyjne serii katalizatorów CdO - żel krzemionkowy suszonych w  $100^{\circ}$ .



Rys. 20 Widma absorpcyjne katalizatorów CdO - żel krzemionkowy. Nr krzywych odpowiadają nr katalizatorów z tablicy 13.

W każdym przypadku w miarę wzrostu udziału żelu w katalizatorze obserwuje się stopniowe zanikanie pasm absorpcyjnych  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  oraz pojawianie się coraz intensywniejszych pasm charakterystycznych dla żelu krzemionkowego. Wąskie pasmo  $860 \text{ cm}^{-1}$

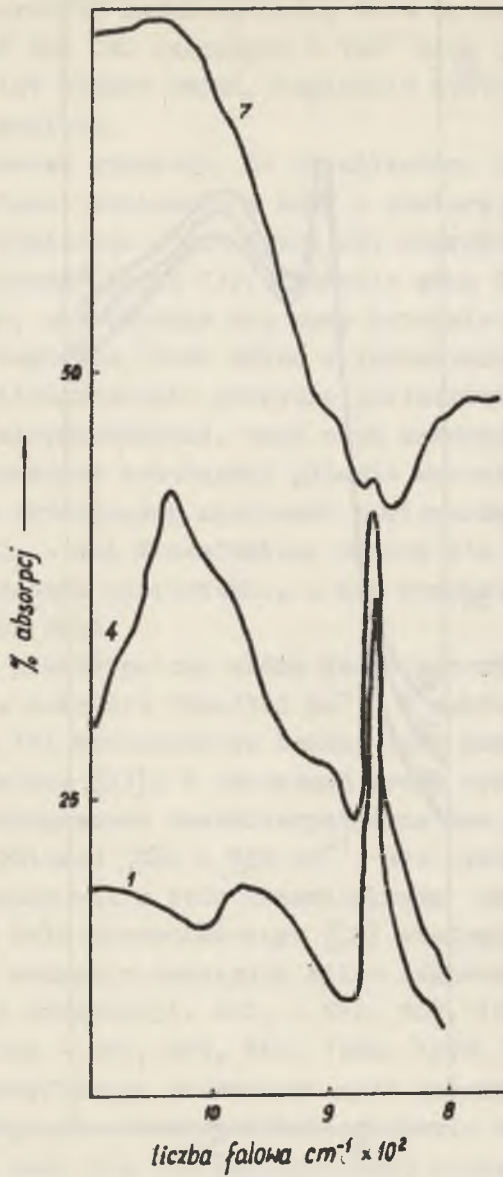
ginie zupełnie dla preparatu zawierającego 2,3% mol CdO, co wskazywałoby albo na pełne związanie wodorotlenku z powierzchnią żelu lub na przekroczenie progu zdolności rozdzielczej spektrometru. Podobne zjawisko występuje dla pasma  $3620\text{ cm}^{-1}$  (rys. 21), które odpowiada drganiom walencyjnym grup O-H w wodorotlenku kadmu [77].



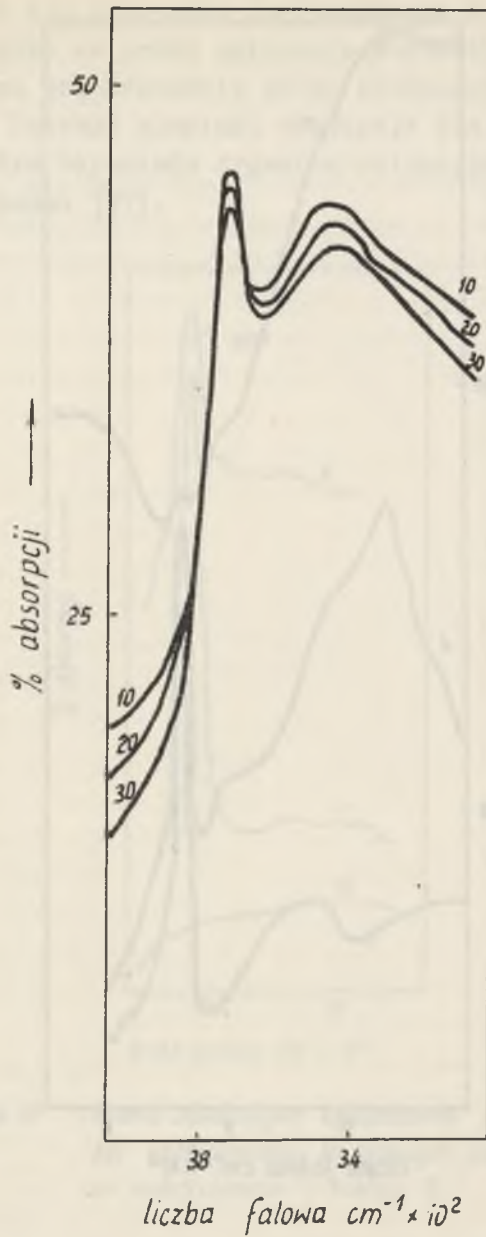
Rys. 21 Widma absorpcyjne katalizatorów CdO-  
żel krzemionkowy. Nr krzywych odpowiadają  
nr katalizatorów z tablicy 13.

Jedynie w świeżo sporządzonym katalizatorze, zawierającym 2,3% mol CdO, wykryto niezwykle słabe pasmo  $860\text{ cm}^{-1}$  (rys. 22).





Rys. 22 Widma absorpcyjne katalizatorów CdO - żel krzemionkowy. Nr krzywych odpowiadają nr katalizatorów z tablicy 13.

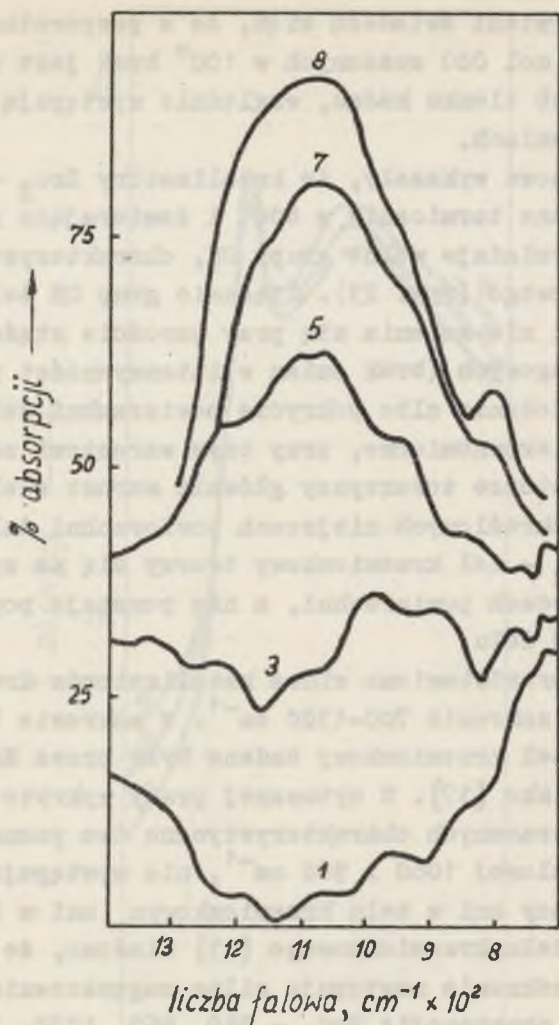


Rys. 23 Widma absorpcyjne katalizatorów  $\text{ZrO}_2$  - żel krzemionkowy. Liczby przed krzywymi oznaczają %  $\text{ZrO}_2$  w katalizatorze.

Widma w podczerwieni świadczą więc, że w preparatach zawierających  $\leq 2,3\%$  mol CdO suszonych w  $100^\circ$  brak jest wolnej fazy wodorotlenku lub tlenku kadmu, względnie występują one w minimalnych stężeniach.

Badania widmowe wykazały, że katalizatory  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy urabiane termicznie w  $400^\circ$  i zawierające nawet do 30% wag  $ZrO_2$  posiadają wolne grupy OH, charakterystyczne dla żelu krzemionkowego (rys. 23). Stężenie grup OH żelu, praktycznie biorąc, nie zmienia się przy wzroście stężenia  $ZrO_2$  od 10 do 30% wagowych (brak zmian w intensywności pasma  $3745\text{ cm}^{-1}$ ). Widocznie albo pokrycie powierzchni żelu tlenkiem cyrkonu jest nierównomierne, przy czym wzrostowi zawartości  $ZrO_2$  w katalizatorze towarzyszy głównie wzrost wielkości agregatów  $ZrO_2$  na określonych miejscach powierzchni żelu, lub że połączenie  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy tworzy się na specjalnie aktywnych miejscach powierzchni, a nie powstaje poprzez "normalne" grupy OH żelu.

Na rys. 24 przedstawiono widma katalizatorów  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy w zakresie  $700-1300\text{ cm}^{-1}$ . W zakresie tym katalizatory  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy badane były przez Makarowa, Boreskową i Dzisko [37]. W cytowanej pracy wykryto dla katalizatorów współstrącanych charakterystyczne dwa pasma absorpcyjne o liczbie falowej  $1060$  i  $980\text{ cm}^{-1}$ , nie występujące zdaniem autorów tej pracy ani w żelu krzemionkowym ani w  $ZrO_2$ . Z rys. 24 jak i widm żelu krzemionkowego [33] wiadomo, że w badanym przez autorów zakresie następuje silne zagęszczenie pasm pochłaniania obu substancji:  $ZrO_2$  -  $840, 960, 1070, 1150\text{ cm}^{-1}$ , żel krzemionkowy -  $800, 870, 950, 1000, 1075, 1120, 1160\text{ cm}^{-1}$  i dlatego identyfikacja stosunkowo mało intensywnych pasm jest problematyczna. Prawdopodobnie stężenie aktywnych kompleksów jest zbyt małe dla ich jednoznacznej identyfikacji. Identyczne wyniki jak dla układu  $ZrO_2$  - żel krzemionkowy otrzymano dla układów:  $ZnO$ -,  $Al_2O_3$ -,  $Ta_2O_5$ -,  $WO_3$  - żel krzemionkowy. W stosowanej metodzie sporządzania nie obserwuje się w widmach katalizatorów przesunięcia pasm absorpcyjnych ani dla żelu krzemionkowego ani dla odpowiednich tlenków metali. Nawet



Rys. 24 Widma absorpcyjne katalizatorów  $ZrO_2$ -żel krzemionkowy. Kolejne nr krzywych odpowiadają 100, 52, 16,5, 2,5, 0%  $ZrO_2$ .

dla wysokich stężeń tlenku metalu w katalizatorze występuje w widmie pasmo  $3745\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla wolnych grup OH żelu. Zmiany intensywności pasm pochłaniania ze zmianą składu chemicznego w zakresie liczby falowej  $700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  są równomierne.

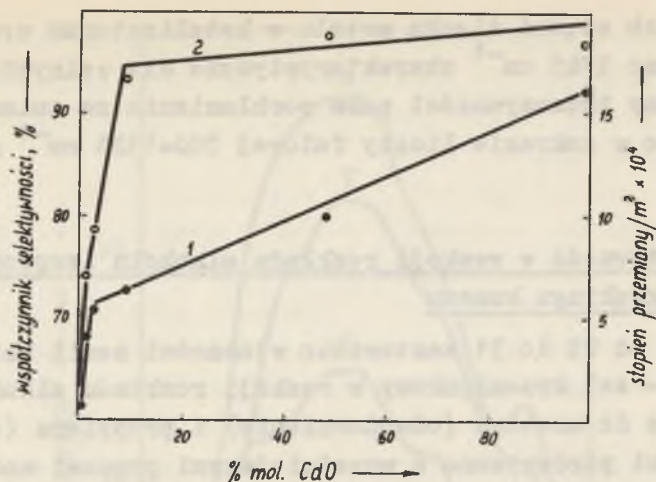
#### 6.5. Aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego i krakingu kumenu

Na rys. od 25 do 31 zestawiono własności serii katalizatorów  $\text{Me}_x\text{O}_y$  - żel krzemionkowy w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego do acetonu (odwodornienie) i propylenu (odwodnienie). Wyniki porównywano z wcześniejszymi pracami nad własnościami katalizacyjnymi odpowiednich tlenków metali [81, 82, 36, 74, 84-87] oraz niektórych układów:  $\text{Me}_x\text{O}_y$  - żel krzemionkowy otrzymanych metodą współstrącania [78, 83, 75].

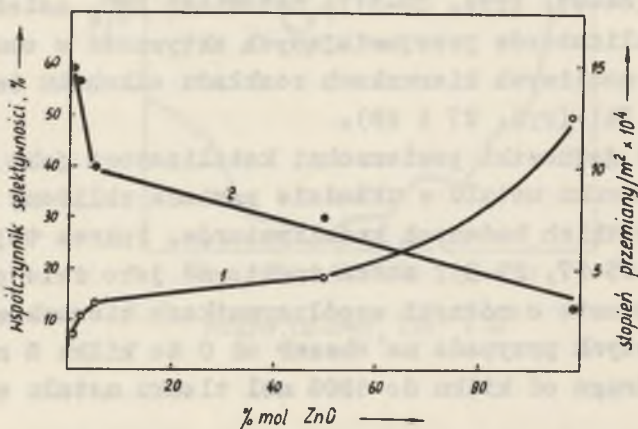
Z tlenków metali własności odwodorniające posiadają CdO i ZnO [81, 82] (rys. 25 i 26), własności odwadniające  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  (84-87) (rys. 29-31), natomiast  $\text{ZrO}_2$  należy zaliczyć do katalizatorów przejawiających aktywność w obu termodynamicznie możliwych kierunkach rozkładu alkoholu izopropylowego (36, 74) (rys. 27 i 28).

Aktywność jednostki powierzchni katalizatora jako funkcja zawartości tlenku metalu w układzie posiada zbliżony charakter dla wszystkich badanych katalizatorów. Wykres tej zależności (rys. 25-27, 29-31) można traktować jako dwie przecinające się proste o różnych współczynnikach kierunkowych. Jedna z prostych przypada na obszar od 0 do kilku % mol tlenku metalu, druga od kilku do 100% mol tlenku metalu w układzie.

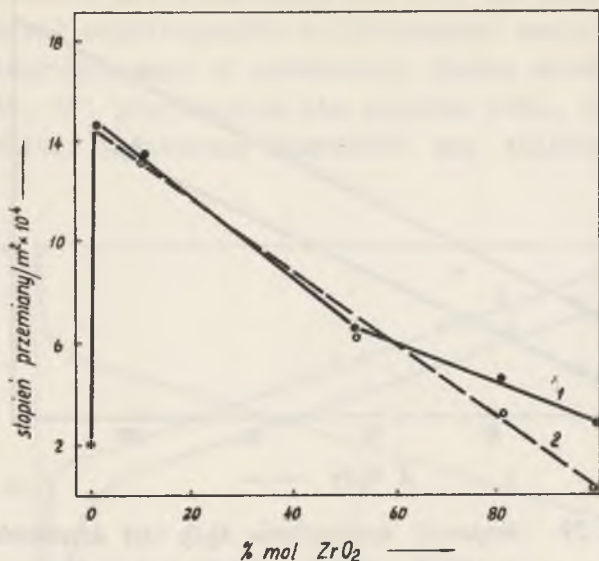
Logicznym wyjaśnieniem obserwowanej zależności jest przyjęcie, że o aktywności układu dla każdego wyznaczonego wyżej obszaru decydują inne centra aktywne: dla pierwszego obszaru centra powstałe w wyniku reakcji tlenku metalu z powierzchnią żelu, dla drugiego centra związane z wolną lub "prawie wolną" fazą tlenku (wieloatomowe kompleksy tlenku metalu związane z powierzchnią żelu).



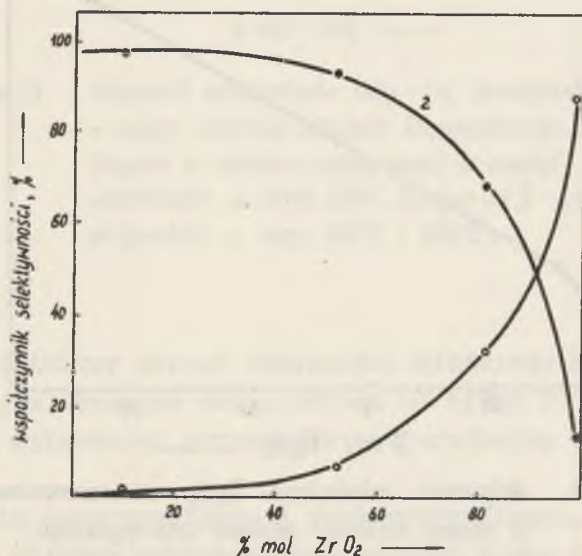
Rys. 25 Rozkład alkoholu izopropylowego w obecności katalizatorów CdO-żel krzemionkowy. Krzywa 2- zmiana współczynnika selektywności w reakcji odwodornienia, 1- zmiana aktywności.



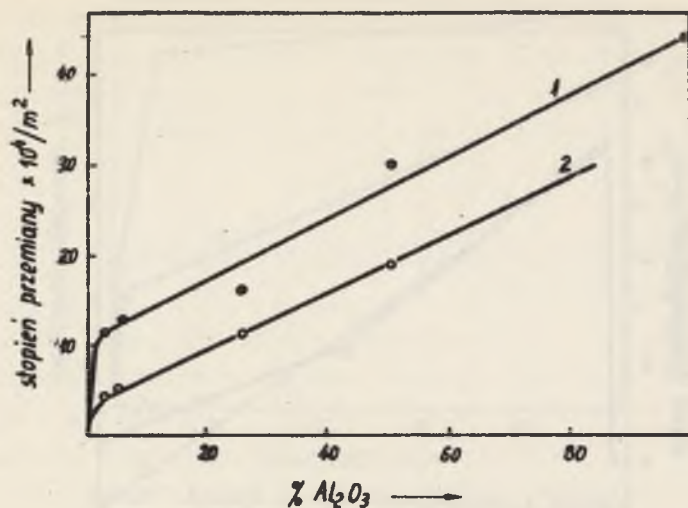
Rys. 26 Rozkład alkoholu izopropylowego w obecności katalizatorów ZnO-żel krzemionkowy. Krzywa 2- zmiana współczynnika selektywności w reakcji odwodornienia, 1- zmiana aktywności w reakcji odwodornienia i odwodnienia alkoholu.



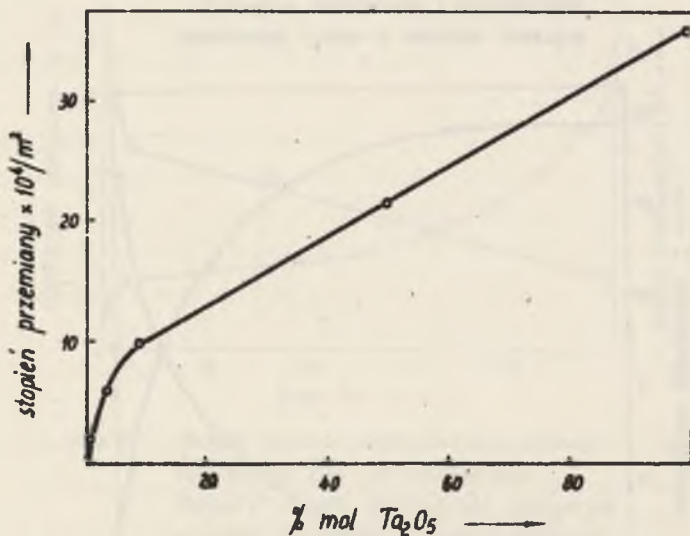
Rys. 27 Zmiany aktywności katalizatorów ZrO<sub>2</sub> - żel krzemionkowy. Krzywa 1- aktywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego w kierunku odwodornienia i odwodnienia. Krzywa 2- aktywność właściwa w reakcji odwodnienia.



Rys. 28 Wpływ składu chemicznego katalizatorów ZrO<sub>2</sub>-żel krzemionkowy na kierunek przemiany alkoholu izopropylowego. Krzywa 1- współczynnik selektywności reakcji odwodornienia. Krzywa 2- odwodnienia.



Rys. 29 Aktywność katalizatorów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - żel krzemionkowy w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego. Krzywa 1- temperatura 310 °C, 2-temperatura 200 °C.

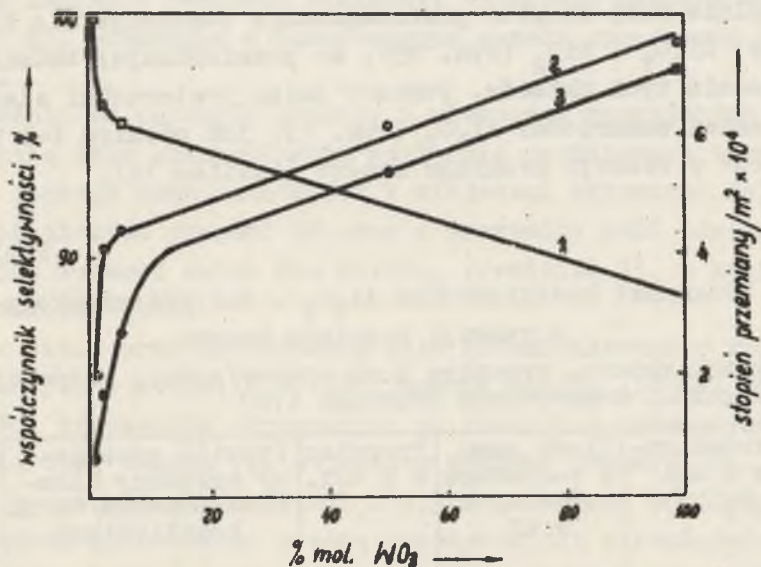


Rys. 30 Aktywność katalizatorów Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - żel krzemionkowy w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego. Temperatura reakcji 310 °C.



Za słusznością przedstawionej hipotezy przemawiają:

1) zależność współczynnika selektywności reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego od zawartości tlenku metalu w układzie (rys..25, 26, 31) posiadająca dla układów CdO-, ZnO-, WO<sub>3</sub> - żel krzemionkowy identyczny charakter jak zależność aktywności,



Rys. 31 Własności katalizatorów WO<sub>3</sub>-żel krzemionkowy w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego. Krzywa 1- zmiana selektywności w reakcji odwodnienia w temp. 310°C. Krzywa 2 i 3 - zmiana aktywności w temp. 310°C i 280°C.

2) prostoliniowy wzrost aktywności właściwej katalizatorów w całym drugim obszarze zmian składu od kilku do 100% mol tlenku (nie wyłączając preparatów zawierających tylko tlenek metalu),

3) badania termograficzne i rentgenograficzne, w których wykryto dla układów zawierających powyżej kilku % mol tlenku wolną fazę tlenku oraz

4) zmiany stężenia centrów kwasowych, które jak np. dla układu  $ZrO_2 - SiO_2$  są lustrzanym odbiciem krzywej zmian aktywności (rys. 27 i 16).

Wąski zakres zmian składu, w których nie występuje lub występuje w minimalnych ilościach faza tlenku metalu wskazuje, że w warunkach stosowanej preparatyki reakcja powierzchni żelazła z uwodnionymi tlenkami zachodzi w minimalnym stopniu. Szczególnie mały stopień przereagowania obserwuje się dla układów:  $Al_2O_3 - SiO_2$  (rys. 29), co potwierdzają badania nad kwasowością tych układów, pomiary zmian powierzchni właściwej ze wzrostem zawartości  $Al_2O_3$  (rys. 13) jak również ich niska aktywność w reakcji krakingu kumenu (tablica 14).

Tablica 14

Własności katalizatorów  $Al_2O_3 -$  żel krzemionkowy  
w reakcji krakingu kumenu

10 ml katalizatora, przepływ 6 ml cieczy/godz., aktywacja 470°  
przez 2 godz., temperatura krakingu 470°

Skład katalizatorów w % mol $Al_2O_3$	Ilość gazu w warunkach normalnych w ml	Propylen w % obj.	Stopień przemiany wyrażony ułamkiem molowym/10 ml katalizatora	Aktywność właściwa stopień przemiany $\times 10^4/m^2$
1	2	3	4	5
50	301	34,8	0,107	5,9
25	435	83,0	0,346	18,3
10	408	82,5	0,320	29,6
2	160	76,5	0,115	8,9

## DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzono studia fizykochemiczne nad reakcją powierzchni żelu krzemionkowego z wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami metali i nad własnościami otrzymanych tą drogą katalizatorów.

Do sporządzania katalizatorów stosowano żele krzemionkowe o małym zakresie rozrzutu wielkości promienia kapilar (rozdział 1.2), otrzymane w laboratorium metodą opracowaną przez autora.

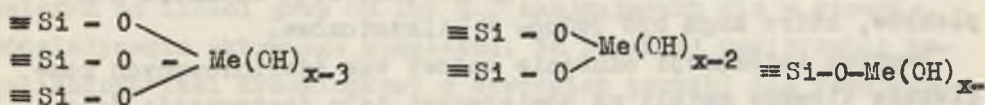
Zależnie od warunków reakcji i własności reagujących z powierzchnią żelu wodorotlenków względnie uwodnionych tlenków metali reakcja może zachodzić: z miejscami aktywnymi żelu, z powierzchniowymi grupami OH oraz w przypadku żeli odwodnionych, jak wykazał autor dla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (rozdział 3), z grupami siloksanowymi żelu.

Mimo wielu prac nad reakcją żelu krzemionkowego w roztworach wodnych z solami i wodorotlenkami metali [52-57, 88-90] własności preparatów otrzymanych po reakcji w cytowanych pracach nie były badane (za wyjątkiem wymiany jonowej [54, 58]). Wyniki badań nad własnościami fizykochemicznymi katalizatorów otrzymanych dyskutowaną metodą przedstawiono w rozdziale 4.

Dla odpowiednio dobranych parametrów otrzymywania katalizatorów, wykluczających obecność na powierzchni żelu fizycznie zaadsorbowanych jonów metali, należy oczekiwać, że stężenie powierzchniowe atomów metalu na żelu osiągnie wartość równą stężeniu odpowiednich grup funkcjonalnych powierzchni. Wartości uzyskane (tablica 5) wahają się w zakresie od  $4 \cdot 10^{12}$  do  $4 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Otrzymane wyniki interpretować można z dwóch różnych punktów widzenia:

1) trwałości w warunkach stosowanej preparatyki różnego typu połączeń wytworzonych na powierzchni żelu np.:



2) tworzenia kompleksów złożonych z kilku atomów metalu.

Dla szeregu wodorotlenków dwuwartościowych metali otrzymuje się następujące wartości na stężenie nieodwracalnie związanych atomów metalu na powierzchni żelu (tablica 5)  $\text{Cd} - 8,8 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{Ca} - 4,9 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{Zn} - 3,9 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{Co} - 3,6 \cdot 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Otrzymane wielkości są zbliżone do siebie i odpowiadają stężeniu par grup OH, znajdujących się w odległościach 2,52-2,6 Å [26, 22]. Z takimi parami grup silanolowych powierzchni żelu wodorotlenki wymienionych metali reagować mogą ekwiwalentnie, tworząc połączenia typu:  $\text{>Si} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{Me}$  o zwiększonej trwałości w stosunku do kompleksów ekwimolarnych  $\equiv \text{Si-O-Me(OH)}$ .

Dla szeregu badanych metali (tablica 5) otrzymuje się różne wartości na stężenie nieodwracalnie związanych atomów metalu na powierzchni żelu.

W celu wyjaśnienia jakie czynniki decydują o ilości atomów metalu reagujących nieodwracalnie z powierzchnią żelu, przeprowadzono badania nad układem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - żel krzemionkowy (rozdział 4.4).

Wyraźna różnica w ilości związanych atomów glinu (tablica 7 i 8) występuje w przypadku zastosowania do reakcji jednozasadowego chlorku glinu (stężenie Al około  $2 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), w porównaniu do dwuzasadowego (stężenie Al około  $0,7 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Zakładając, że nieodwracalne związanie z powierzchnią żelu jedno- i dwuzasadowego chlorku glinowego zachodzi na tych samych miejscach powierzchni żelu, dwukrotnie wyższe stężenie powierzchniowe atomów Al w przypadku reakcji z  $\text{Al(OH)Cl}_2$  można wyjaśnić tworzeniem się dwuatomowych kompleksów.

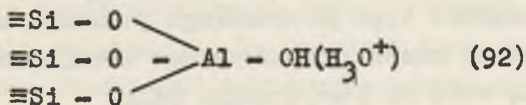
Powyższy wniosek znajduje pośrednie potwierdzenie w badaniach nad hydrolizą wodnych roztworów chlorku glinu [91]. Głównym czynnikiem wpływającym na stężenie powierzchniowe nieodwracalnie związanych atomów glinu jest więc wielkość kompleksów, które mogą być jedno- i kilkuatomowe.

Pewnych informacji odnośnie budowy tak zdefiniowanych kompleksów tlenków metali na powierzchni żelu dostarczają badania nad własnościami kwasowo-zasadowymi i katalitycznymi otrzy-

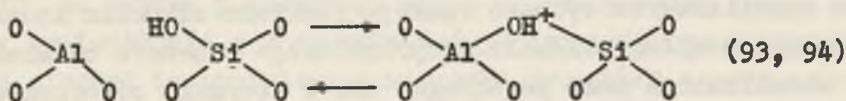
manyh układów. Wszystkie badane katalizatory (tablica 5) posiadają własności wymiennicy jonowych (rozdział 4). Zależnie od rodzaju związanego z powierzchnią żelu atomu metalu wymianie z jodem  $\text{NH}_4^+$  z roztworu octanu amonu ulega jon metalu lub jon wodorowy. Fakt ten wskazuje, że budowa połączeń powierzchniowych: żel krzemionkowy - tlenek metalu jest różna i dla określonego żelu zależy od własności wyjściowego tlenku metalu. Wymiana jonu metalu następuje w przypadku katalizatorów zawierających metale dwuwartościowe o wyraźnych własnościach alkalicznych. Powstałe połączenia posiadają widocznie budowę jonową.

Powstawanie centrów kwasowych typu Brønsteda na powierzchni katalizatorów wymieniających z jodem  $\text{NH}_4^+$  jon  $\text{H}^+$  można tłumaczyć różnie:

1) tworzeniem powierzchniowych polikwasów np. "kwas glinokrzemianowy" z atomem glinu o liczbie koordynacji 4 (jak w glinianach) np.:



lub



2) powstawaniem koordynacyjnie nienasyconych kompleksów silnie spolaryzowanych, działających jonizująco na sąsiadujące grupy OH żelu krzemionkowego lub adsorbowaną wodę [95].

W pierwszym przypadku należy oczekiwać ścisłej korelacji między ilością wprowadzonych na powierzchnię żelu atomów metalu a pojemnością wymienną powierzchni katalizatora, w drugim ilość centrów kwasowych przypadających na 1 atom metalu będzie zależna od ilości grup OH lub  $\text{H}_2\text{O}$  znajdujących się w strefie oddziaływania aktywnego kompleksu. Na płaskiej powierzchni katalizatora (żel krzemionkowy o szerokich porach) dla katalizatorów o tym samym stopniu uwodnienia w strefie oddziaływania

kompleksu metalu znajduje się jednakowa ilość grup OH lub  $H_2O$ . W tym wypadku, o ile słuszną jest którakolwiek z dwóch postawionych hipotez, winna istnieć zależność między stężeniem centrów kwasowych a stężeniem związanych powierzchniowo atomów metalu. Zależność taką w rzeczywistości obserwuje się (tablica 7).

Różnice w stosunku stężeń centrów Lewisa do centrów Brønstedta winny wystąpić przy zastosowaniu do sporządzania katalizatorów żeli o stopniowo zmniejszającym się efektywnym promieniu kapilary. W przypadku pierwszej hipotezy stosunek centrów kwasowych do atomów metalu winien dla całej serii być stały, w przypadku drugiej winien on stale rosnać w miarę wzrostu krzywizny powierzchni, gdyż w strefie oddziaływania kompleksu znajdować się będzie coraz większa ilość grup OH lub  $H_2O$ . W rzeczywistości obserwuje się stały wzrost ilości centrów kwasowych przypadających na 1 atom Al w miarę wzrostu krzywizny powierzchni (tablica 8). Otrzymano więc przekonujący dowód, że centra kwasowe typu protonowego powstają na skutek wtórnego oddziaływania kompleksu aktywnego metalu na grupy OH lub zaadsorbowaną wodę na powierzchni żelu.

Do charakteryzowania aktywności i selektywności otrzymanych katalizatorów wybrano reakcję rozkładu alkoholu izopropylowego. Rozkład alkoholu izopropylowego zależnie od własności katalizatora może przebiegać tak w kierunku odwodorniania jak i odwodnienia. Możliwość przebiegu dwóch tak odmiennych reakcji przy zastosowaniu tego samego substratu, w jednakowym zakresie temperatur, stwarza dogodne warunki do charakteryzowania własności katalizatorów.

Analiza statystyczna wyników doświadczalnych nad katalizatorami odwodnienia alkoholi wykazała [96] wzrost aktywności tlenków przy zmniejszeniu różnicy  $\Delta x$  powinowactwa elektroнового metalu i tlenku. Aktywność nie zależy od parametrów sieci, pracy wyjścia elektronów i szerokości wzbronionego pasma. Brak związku między wymiarami sieci a aktywnością dowodzi, że adsorpcja alkoholi następuje w jednym punkcie powierzchni katalizatora.

Przy pomocy tej samej metody wykazano [97], że aktywność katalityczna tlenków metali w reakcji odwodornienia rośnie ze zmniejszeniem szerokości pasma wzbronionego - ze wzrostem różnicy powinowactwa elektronowego  $\Delta x$  - metalu i tlenu, ze wzrostem pracy wyjścia elektronów i powiększeniem się odległości między atomami Me - O.

Na podstawie przytoczonej wyżej charakterystyki reakcji odwodnienia i odwodornienia alkoholi i analizy budowy powierzchni katalizatorów otrzymanych przez chemiczne modyfikowanie powierzchni żeluz tlenkami metali można przewidzieć ich własności w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego. Układy wymieniające w roztworach wodnych jon metalu winny posiadać własności odwodarniające, jednak znacznie słabsze niż wyjściowe tlenki.

Powstawanie izolowanych kompleksów typu: 
$$\begin{array}{l} \equiv \text{Si} - \text{O} \\ \equiv \text{Si} - \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Me} \quad \text{na}$$

powierzchni żeluz winno prowadzić do zmniejszenia różnicy powinowactwa elektronowego metalu i tlenu (na skutek oddziaływania powierzchniowych atomów krzemu), a tym samym do zmniejszenia aktywności. Na układach tych rozkład alkoholu może częściowo przebiegać w kierunku przemiany alkoholu do propylenu i wody w wyniku powstania nowych centrów aktywnych powierzchni żeluz, na skutek polaryzacji grupy OH powierzchni żeluz. Układy wymieniające w roztworze wodnym jon wodorowy winny rozkładać alkohol izopropylowy w kierunku propylenu i wody. Aktywność ich może być związana tak z koordynacyjnie nienasyconymi atomami metalu jak i ruchliwym wodorem [93].

Przedstawione sugestie znajdują potwierdzenie w wynikach uzyskanych w pracy (tablica 6). Należy podkreślić, że wszystkie katalizatory otrzymane przez chemiczne modyfikowanie powierzchni żeluz tlenkami wykazują niską aktywność i selektywność w reakcji odwodornienia alkoholi. Na drodze chemicznego modyfikowania powierzchni żeluz tlenkami metali nie można otrzymać dobrych katalizatorów typu utleniająco-redukcyjnego.

Jak wynika z tablicy 6 układy wymieniające w roztworach wodnych jon wodorowy odznaczają się wysoką aktywnością w reakcji odwodnienia alkoholi tzn. w reakcji typu kwasowo-zasadowego [93].

Nieco odmienną reakcją typu kwasowo-zasadowego jest reakcja krakingu kumenu. Interesujące wyniki otrzymuje się przy porównaniu aktywności odniesionej do stężenia centrów kwasowych i powierzchniowych atomów Al w reakcji odwodnienia alkoholu izopropylowego i krakingu kumenu (tablica 9 i 10). W literaturze dyskusyjnym jest zagadnienie czy wytworzone przy współstrącaniu i chemicznym modyfikowaniu powierzchni miejsca kwasowe posiadają w reakcji krakingu kumenu tę samą aktywność. Wg Hortona i Maatmana [1] występują różnice związane z jedno- i dwumiejscową chemisorpcją kumenu na powierzchni katalizatora. Inni autorzy [2] uważają, że w obu metodach sporządzania centra kwasowe posiadają tę samą aktywność.

Przyjmując, że przereagowanie kumenu wymaga dwupunktowej adsorpcji na dwóch różnych funkcjonalnie centrach aktywnych powierzchni bez względu na rodzaj katalizatora, to działanie zespołu dwóch miejsc czynnych będzie uzależnione od stężenia centrów będących w niedomiarze. Przy założeniu, że dwa atomy glinu tworzą 1 centrum Lewisa, najwyższą aktywność osiągnie centrum kwasowe typu protonowego przy stosunku Al: centrum kwasowe = 2:1, co też w rzeczywistości zaobserwowano (tablica 10). Mówiąc inaczej, aktywność centrum kwasowego jest limitowana stężeniem centrów związanych bezpośrednio z atomem metalu będących w niedomiarze w wielu preparatach, otrzymanych metodą nasycania.

Powierzchnia pozorna zajmowana przez jedno miejsce kwasowe może się wahać w pewnych granicach w zależności od krzywizny powierzchni (tablica 8). Powstaje pytanie, jaki stopień pokrycia powierzchni można osiągnąć dla centrów kwasowych obu typów i jakie czynniki ograniczają ilość centrów na jednostkę powierzchni katalizatora. Zagadnienie powyższe wiąże się ściśle z problemem otrzymywania katalizatorów o maksymalnej aktywności, bez względu na fakt czy o aktywności katalizatora decydują centra kwasowe typu protonowego, czy też centra typu Lewisa umiejscowione na atomie metalu (względnie oba rodzaje równocześnie). Wiadomo, że sposób i forma wprowadzania



$\text{Al}_2\text{O}_3$  odgrywa istotną rolę w kształtowaniu się aktywnej powierzchni katalizatora.

Wpływ sposobu sporządzania na własności katalizatorów wyjaśniają badania nad katalizatorami otrzymanymi metodą nasycania (rozdział 5) i powolnego wytrącania tlenku metalu w obecności żelu (rozdział 6). Pozwalają one równocześnie wykryć mechanizm formowania katalizatorów o maksymalnej aktywności. Już wcześniej autor wykazał [18], że przy określonej metodzie nasycania i określonym żelu istnieje skład chemiczny, przy którym układ osiąga maksymalną aktywność, również szereg innych jego własności posiada w tym punkcie ekstremum lub przegięcie.

Podobne zależności otrzymuje się dla układów współstrącanych [2]. Przyjmuje się, że skład chemiczny w którym występuje ekstremum odpowiada składowi aktywnego kompleksu. Jednak wielu autorów dochodzi do punktu ekstremalnego przy różnym składzie chemicznym katalizatorów, co powoduje szereg kontrwersyjnych poglądów na temat budowy aktywnego kompleksu katalizatorów [92-94, 99-108].

Spośród szeregu własności zmieniających się ze składem w katalizatorze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - żel krzemionkowy interesujące okazały się zmiany stężenia centrów kwasowych (rys. 10) "aktywnej" formy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 11) oraz aktywności katalitycznej (tablica 11 i 12). Dla kilku serii katalizatorów o wzrastającej zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , z których każda seria sporządzona była na żelu o odmiennej strukturze porowatej, osiągnięto znaczne różnice charakteru zmian wymienionych własności (rys. 10). Obserwowane zależności wyjaśnić można następująco: wielkość kompleksów i ich stężenie powierzchniowe na żelu jest funkcją stężenia soli metalu przed termicznym rozkładem i reakcją z powierzchnią żelu. Zależą one również od warunków w jakich przeprowadza się rozkład i od struktury porowatej żelu krzemionkowego. Z kolei od wielkości i stężenia agregatów  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na powierzchni żelu zależy stężenie centrów kwasowych obu typów. Złożony charakter występujących zależności powoduje, że otrzymane w ten sposób katalizatory nie nadają się do określenia

budowy aktywnego kompleksu na podstawie własności i składu chemicznego i do określenia roli poszczególnych grup aktywnych w reakcjach katalitycznych. W jednej z ostatnich prac [101] zwrócono uwagę, że podobne "wady" posiadają katalizatory współstrącane i zaproponowano do badań podstawowych krystaliczne glinokrzemiany.

Występowanie maksimum w szeregu własnościach przy niskich stężeniach soli na powierzchni żelu potwierdza dane z poprzedniego rozdziału, że aktywny kompleks wytworzony na powierzchni jest zbudowany z niewielkiej ilości atomów metalu, ale nie pozwala na bliższe określenie jego budowy.

Dalszym potwierdzeniem powyższych wniosków są własności katalizatorów otrzymanych przez powolne wytrącanie tlenku metalu w obecności żelu krzemionkowego. Warunki preparatyki dobrano tak, aby umożliwić powstawanie dużych agregatów tlenków metali na powierzchni żelu. Na podstawie analizy rentgenograficznej i termograficznej (rozdział 6.2) układy badane można podzielić na dwie grupy. W grupie pierwszej prażenie do  $900^{\circ}$  prowadzi do wytworzenia krzemianów, w drugiej grupie do powstania krystalicznych tlenków odpowiednich metali.

Wspomniana analiza termograficzna (tablica 13) i rentgenograficzna (rys. 14), badania metodami widmowymi oraz aktywność katalityczna i selektywność w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego dla pierwszej grupy katalizatorów wskazują, że w zależności od składu chemicznego mogą występować w układzie następujące fazy: niezwiązany tlenek metalu i żel krzemionkowy oraz połączenia powierzchniowe żel - tlenek, typu  $(\text{SiO})_2\text{Me}$  lub  $\text{SiOMeOH}$ .

Dla drugiej grupy katalizatorów następuje silne zróżnicowanie własności. Katalizatory glino-krzemianowe otrzymane tą metodą wykazują niskie stężenie centrów kwasowych typu protonowego, niską aktywność w reakcji krakingu kumenu a wysoką w reakcji odwodnienia alkoholu izopropylowego, co upodabnia je do tlenku glinu rozcieńczonego żelazem krzemionkowym.

Zmiany powierzchni właściwej (rys. 13) wskazują, że każdy ze składników tworzy odrębną strukturę porowatą wzajemnie blo-

kowaną, co prowadzi do charakterystycznego minimum na krzywej zależności powierzchni właściwej od składu chemicznego. W takiej metodzie sporządzania powstają na powierzchni żelu wyłącznie wieloatomowe agregaty  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które różnią się zdecydowanie własnościami od kilkuatomowych kompleksów.

Interesujące wyniki uzyskano dla układu  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ . Ciekawą cechą tego układu jest zdecydowana zmiana własności wieloatomowych agregatów  $\text{ZrO}_2$  związanych z powierzchnią żelu w porównaniu do wolnej fazy tlenu.

Silne efekty termograficzne (rys. 15) rentgenograficzne i widmowe (rys. 23, 24) zmiany stężenia centrów kwasowych w zależności od składu chemicznego i temperatury kalcynacji (rys. 16 i 17), charakterystyczna zmiana aktywności i selektywności w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego (rys. 27 i 28) umożliwiły wyprowadzenie szeregu wniosków słusznych i dla innych układów.

Dla układów o niewielkiej zawartości  $\text{ZrO}_2$  wykazano istnienie oddzielnych kompleksów  $\text{ZrO}_2$  na powierzchni żelu (rys. 23) oraz stwierdzono, że ilość atomów cyrkonu uczestniczących w budowie kompleksu jest funkcją składu chemicznego.

Stężenie centrów kwasowych zależy od wielkości i stężenia agregatów  $\text{ZrO}_2$  związanych z powierzchnią żelu, stąd dla określonego składu chemicznego i zdefiniowanej metody sporządzania na krzywej zależności stężenia centrów kwasowych od składu występuje charakterystyczne maksimum.

Niska aktywność właściwa dwutlenku cyrkonu i żelu krzemionkowego a wysoka kompleksu wytworzonego na powierzchni żelu w reakcji rozkładu alkoholu izopropylowego powoduje, że krzywa obrazująca zmiany aktywności w zależności od składu jest odpowiednikiem krzywej stężenia centrów kwasowych (rys. 16 i 27).

Badania nad rozkładem alkoholu izopropylowego umożliwiając z kolei rozróżnienie wolnej fazy  $\text{ZrO}_2$  katalizującej reakcję odwodornienia od związanej w postaci wieloatomowych agregatów w obecności której następuje odwodnienie alkoholu (rys. 28). Pięciotlenek tantalowy w przeciwieństwie do wszystkich po-

przednich tlenków ma charakter polikwasu i odznacza się dużym powierzchniowym stężeniem centrów typu Brönsteda, wynoszącym  $15-19, \mu \text{moli/m}^2$  [72]. Wiązanie go z powierzchnią żelu obniża stężenie powierzchniowe centrów kwasowych.

Na podstawie badań autora (rozdział 6) można przedstawić następujący obraz budowy i własności układu  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  - żel krzemionkowy: z powierzchnią żelu reagują wieloatomowe kompleksy  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  poprzez miejsca kwasowe pięciotlenku. Przy nadmiarze  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  tworzy się wolna faza tlenku, co objawia się zmianą charakteru zależności stężenia centrów kwasowych, przypadających na jednostkę powierzchni od składu chemicznego (rys. 18). Skład chemiczny przy którym następuje pojawienie się fazy  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  zależy w dużym stopniu od metody sporządzania katalizatorów, co z kolei wiąże się z wielkością chemisorbowanych kompleksów [75], (rys. 18a). Związany pięciotlenek tantalowy wykazuje podwyższoną odporność na proces starzenia opisany szczegółowo wcześniej [72], co prowadzi do praktycznego zastosowania otrzymanych układów w katalizie.

Rozkład alkoholu izopropylowego przebiega, praktycznie biorąc, z jednakową prędkością na związanym i wolnym pięciotlenku tantalowym i jest funkcją zawartości  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  w katalizatorze (rys. 30), natomiast synteza butadienu z alkoholu etylowego i aldehydu octowego [75] wyraźnie wyróżnia związaną formę pięciotlenku.

Wyniki badań (rozdział 6) przeprowadzone dla układu  $\text{WO}_3$  - żel krzemionkowy wskazują na słabe wzajemne oddziaływanie obu składników.

Z przytoczonego materiału doświadczalnego wynika, że różnorodność we własnościach drugiej grupy układów (nie tworzących w czasie termicznej obróbki krystalicznych krzemianów) związana jest nie tylko z ich różnymi własnościami chemicznymi lecz również z możliwością tworzenia przez te tlenki na powierzchni żelu kompleksów o różnej wielkości. Wysoką aktywność katalityczną względnie jak np. dla  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  trwałość w procesach starzenia wykazują wyłącznie kompleksy złożone z niewielkiej ilości atomów (kilkuaatomowe). Dla kompleksów tych charakterystycz-

ne jest tworzenie na powierzchni żeluz centrów kwasowych typu Lewisa i Brönsteda. Chemisorbowane na powierzchni żeluz wieloatomowe kompleksy tlenków metali prowadzą do układów o własnościach zbliżonych do własności odpowiednich tlenków.

Wzrost stężenia centrów aktywnych na powierzchni żeluz oraz równoczesny wzrost wielkości kompleksów o niższej aktywności ze zwiększeniem zawartości tlenku w układzie powoduje powstawanie ekstremów na krzywych, które wyrażają zmianę szeregu własności jako funkcję składu chemicznego.

Jak wynika z przytoczonego materiału doświadczalnego i jego analizy, układy: tlenek metalu - żel krzemionkowy, otrzymane przez chemiczne modyfikowanie powierzchni żeluz wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami metali, można podzielić na dwie grupy:

1) układy otrzymane w wyniku reakcji powierzchni żeluz krzemionkowego z wodorotlenkami metali,

2) układy otrzymane w wyniku chemicznego modyfikowania powierzchni uwodnionymi tlenkami metali o własnościach amfoterycznych i kwaśnych.

Pierwsza grupa katalizatorów charakteryzuje się:

- a) zdolnością wymiany jonu metalu z jodem  $\text{NH}_4^+$  w roztworze wodnym octanu amonu,
- b) powstawaniem w czasie prażenia krystalicznych krzemianów,
- c) rozkładem alkoholu izopropylowego głównie w kierunku acetonu i wodoru,
- d) obniżoną aktywnością połączeń powierzchniowych w porównaniu do wolnej fazy tlenku w reakcji odwodornienia alkoholu izopropylowego (np. rys. 31).

Druga grupa katalizatorów odznacza się:

- a) zdolnością wymiany jonu  $\text{H}^+$  z jodem  $\text{NH}_4^+$  w roztworze wodnym octanu amonu,
- b) dysocjacją termiczną tlenku z powierzchni żeluz w czasie prażenia,
- c) podwyższoną w stosunku do wolnej fazy tlenku aktywnością kompleksów powierzchniowych (rys. 27),
- d) rozkładem alkoholu izopropylowego w kierunku propylenu i wody,

e) silnie zróżnicowanymi własnościami katalitycznymi i kwasowo-zasadowymi uzależnionymi od ilości atomów metalu wchodzących w skład kompleksów tlenku wytworzonych na powierzchni żelu.

Analiza wyników uzyskanych w toku niniejszej pracy umożliwia wyodrębnienie różnych typów układów  $Me_xO_y - SiO_2$ , zaś w ramach określonego układu sformułowanie warunków, decydujących o jego aktywności i selektywności.

Aktywne kompleksy na powierzchni żelu występują w dwóch zasadniczych formach:

Me - powierzchnia żelu krzemionkowego (1)

n  $Me_xO_y$  - powierzchnia żelu krzemionkowego (2)

Z punktu widzenia katalizy interesujące są wyłącznie te układy, w których kompleks aktywny ma budowę zgodną ze wzorem (2). Katalizatory tej grupy charakteryzują się wysoką aktywnością i selektywnością w reakcjach typu kwasowo-zasadowego. Z porównania wzorów (1 i 2) wynika, że o aktywności w reakcjach typu kwasowo-zasadowego decyduje połączenie: tlenek metalu - powierzchnia żelu krzemionkowego. Związanie tlenku metalu z powierzchnią żelu prowadzi do zmiany liczby koordynacji atomu metalu i powstawania czynnego miejsca kwasowego typu Lewisa. Czynne miejsca kwasowe typu Brønsteda tworzą się w wyniku polaryzacji grup OH lub zaadsorbowanej wody w strefie oddziaływania aktywnego kompleksu tlenku metalu. Ich stężenie zależy od stężenia centrów Lewisa i krzywizny powierzchni (przy tym samym stopniu uwodnienia żelu).

O aktywności katalizatorów w zależności od rodzaju reakcji kwasowo-zasadowej decyduje: stężenie centrów Lewisa lub stężenie centrów Brønsteda (pośrednio Lewisa) względnie stosunek stężenia centrów Lewisa do centrów Brønsteda (przy chemisorpcji dwupunktowej). Tak więc aktywność katalizatora zależy bezpośrednio lub pośrednio od stężenia centrów typu Lewisa, najaktywniejszym będzie przeto katalizator o maksymalnym stężeniu tych czynnych miejsc powierzchni.

Koordynacyjnie nienasycony atom metalu na powierzchni żeluz stanowi "pułapkę" dla dalszych cząstek tlenku metalu, przy czym powstają wieloatomowe kompleksy. Własności katalityczne wieloatomowych kompleksów poza nielicznymi wyjątkami (np. układ  $ZrO_2 - SiO_2$ ) nie różnią się od własności katalitycznych odpowiedniego tlenku metalu. Warunkiem koniecznym otrzymania katalizatora typu kwasowo-zasadowego o maksymalnej aktywności jest więc osiągnięcie możliwie najwyższego stężenia powierzchniowego kilkuatomowych kompleksów tlenków metali, związanych z powierzchnią żeluz i izolowanych od siebie atomami sieci  $SiO_2$ .

Przedstawiona hipoteza jest w stanie objaśnić zaobserwowane fakty doświadczalne i może równocześnie stanowić podstawę do wyjaśnienia problemów, występujących w przypadku katalizatorów otrzymywanych metodą współstrącania. Między innymi można przewidywać, że w przypadku katalizatorów  $Al_2O_3 - SiO_2$  najwyższą aktywność właściwą osiągnie się na krystalicznych glino-krzemianach przy określonym dla danej reakcji stosunku  $SiO_2 : Al_2O_3$ , zapewniającym optymalne stężenie koordynacyjnie nienasyconych atomów Al.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Horton W.B., Maatman R.W.: *J. Catalysis* **3**, 113 (1964).
- [2] Dzisko W.A., Borisowa M.S., Akimowa N.W.: *Kinetika i Kataliz* **5**, 689 (1964).
- [3] Cronston R.W., Inkley F.A.: *Advances in Catalysis* **9**, 143 (1957).
- [4] Holm V.C.F., Bailey G.C., Clark A.: *J. Phys. Chem.* **63**, 129 (1959).
- [5] Walling C.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1164 (1950).
- [6] Malinowski S., Bielański A., Słoczyński J., Szczepańska St.: *Roczniki Chem.* **39**, 737 (1965).
- [7] Dawydov V.YA., Kiselev A.V., Zhuravlev L.T.: *Theos. Faraday Soc.* **60**, 2254 (1964).  
Dawydov W.Ja., Kisjeljew A.W.: *Ž. Fiz. Chim.* **37**, 2593 (1963).

- [8] Fripiat J., Uytterhoeven J.B.: J. Phys. Chem. 66, 800 (1962).
- [9] Derlow B.B., Boss R.A.: Nature 198, 988 (1963).
- [10] Babkin J.Ju., Kisjeljew A.W.: Ž. Fiz. Chim. 37, 228 (1963).
- [11] Isirikjan A.A., Kisjeljew A.W.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 115, 343 (1957).
- [12] Czarny Z.: Wiad. Chem. Autoreferat pracy doktorskiej 16, 758 (1962).
- [13] Czarny Z.: Przem. Chem. 40, 428 (1961).
- [14] Czarny Z., Gontarczyk H.: Przem. Chem. 46, 203 (1967).
- [15] Czjertow W.M., Bjełousow W.M.: Ukr. Chim. Žurn. 31, 171 (1965).
- [16] Aristow B.G.: Kołloidn. Ž. 24, 513 (1962).
- [17] Czjertow W.M., Dzambajewa D.B., Njejmarm I.E.: Kołloidn. Ž. 28, 3 (1966).
- [18] Czarny Z.: "Fizykochemiczne badania kontaktów pięciotlenek tantalowy - żel krzemionkowy do syntezy butadienu". Praca doktorska. 1961 r.
- [19] Akszinskaja N.W., Dawydow W.Ja., Kisjeljew A.W., Nikitin D.C.: Kołloidn. Ž. 28, 3 (1966).
- [20] Czarny Z.: Wiad. Chem. 17, 395 (1963).
- [21] Pitra J.: Chem. Listy 58, 643 (1964).
- [22] Bieljakowa L.D., Kisjeljew A.W.: Ž. Fiz. Chim. 33, 1534 (1959).
- [23] Jegorowa T.C., Kisjeljew W.F., Krasilnikow K.T.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 123, 1060 (1958).
- [24] Fraissard, Joques, Rapp CEA 117, 1962 r., R.Z. chim. nr 21, 403 (1963).
- [25] Kisjeljew A.W., Łygin W.I.: Kołloidn. Ž. 21, 581 (1959).
- [26] Kwiliwidzje W.I.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 157, 158 (1964).
- [27] Stober W.: Kolloid Z. 145, 17 (1956).
- [28] Żurawljew L.T., Kisjeljew A.W.: Ž. Fiz. Chim. 39, 453 (1965).
- [29] Dawydow W.Ja., Kisjeljew A.W.: Ž. Fiz. Chim. 37, 2593 (1963).
- [30] Shapiro I., Weiss H.G.: J. Phys. Chem. 57, 218 (1953), Weiss H.G., Knight J.A., Shapiro I.: J. Am. Chem. Soc. 81, 1825 (1959).
- [31] Naccache A., Francois - Rosseti J., Imelik B.: Bull. Soc. Chim. France, 404 (1959) ibid 553 (1961).



- [32] Akszinskaja N.W., Dawydow W.Ja., Żurawljew L.T., Ażjeffri Kjertoiz, Kisjeljew A.W., Kuznjecow B.W., Nikitin Ju.S., Rybina W.W.: Kolloidn. Ż. 26, 529 (1964).
- [33] Tsutami Tokamura, Hiromi Yoshida, Kryokatsu Inazuka: Kolloid Z. 195, 12 (1964).
- [34] Kisjeljew A.W., Łygin W.I.: Usp. Chim. 31, 351 (1962).
- [35] Gałkin G.A., Kisjeljew A.W., Łygin W.I.: Kinetika i kataliz 5, 1040 (1964).
- [36] Sidorow A.N., Njejmarm I.E.: Ż. Fiz. Chim. 38, 2784 (1964).
- [37] Makarow A.D., Borjeskow G.K., Dzisko W.A.: Kinetika i Kataliz 2, 84 (1961).
- [38] Borjeskow G.K., Dzisko W.A.: Ż. Fiz. Chem. 24, 1135 (1950).
- [39] Czarny Z.: Chem. Stosowana 4, 609 (1963).
- [40] Ignatjew L.A.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 163, 398 (1965).
- [41] Krasilnikow K.G., Kisjeljew W.F., Sysojew Je.A.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 116, 990 (1957).
- [42] Jegorowa T.S., Kisjeljew W.F., Zarifjanc Ju.A., Krasilnikow K.G., Murina W.W.: Ż. Fiz. Chim. 36, 1458 (1962).
- [43] Kiriczjenko L.F., Czjertow W.M., Wysockii Z.Z.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 164, 618 (1965).
- [44] Czarny Z.: Roczniki Chem. 39, 185 (1965).
- [45] Sokalski Z., Kuczyńska M.: Roczniki Chem. 38, (II), 1061 (1964), 38 (II) 1679 (1964).
- [46] Maatman R.W., Prater C.D.: Ind. Eng. Chem. 253 (1957).
- [47] Vergnaud J.W.: "Memoires Presentes ala Societe Chimique" nr 221, s. 1217, 1963 r.
- [48] Altszyljer M.A.: Kolloidn. Ż. 23, 645 (1961).
- [49] Czarny Z., Gontarczyk H.: Przem. Chem. w druku.
- [50] Caletka R., Kyrs M.: Collection Czechoslov. Chem. Cammuns 29, 1150 (1964).
- [51] Smirnowa M.F., Duszina A.P., Aljeskowskij W.B.: Ż. Prikl. Chim. 38, 51 (1965).
- [52] Stanton J., Maatman R.W.: J. Colloid Sci. 18, 878 (1963), 18, 132 (1963).
- [53] Dugger D.L., Stanton J.M., Irby B.N., Mc Connell B.L., Cunnings W.W., Maatman R.W.: J. Phys. Chem. 4, 757 (1964).
- [54] Rabani J., Mulac W.A., Matheson M.S.: J. Phys. Chem. 69, nr 1, 1965 r.
- [55] Heston W.M., Iler Ir.R.K., Sears Jr.G.W.: J. Phys. Chem. 64, 147 (1960).
- [56] Boehm H.P., Schneider M.: Z. anorg. Chem. 301, 326 (1959)

- [57] Boehm H.P., Schneider M.: Z. anorg. Chem. 316, 128 (1962).
- [58] Bułatow M.I., Aljeskowskij B.B.: Ž. Prikl. Chim. 39, 284 (1966).
- [59] Kohlschütter H.W., Cetrost H., Hofmann S., Stam H.N.: Z. anorg. Chem. 166, 262 (1959).
- [60] Kutjejnikow A.F., Brodskaja W.M.: Ž. Anal. Chim. 17, 305 (1962).
- [61] Dmitrienko O.I., Rjabinino A.A.: Kolloidn. Ž. 23, 59 (1961).
- [62] Malinowski S., Basiński S., Szczepańska St.: Roczniki Chem. 38, 1361 (1964).
- [63] Greenberg S.: J. Phys. Chem. 60, 325 (1966).
- [64] Czjertow W.I., Ażambajewa A.B., Płaczinda A.S., Njejmarm I.E.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 161, 1149 (1965).
- [65] Płaczinda A.S., Czjertow W.I., Njejmarm I.E.: Ukr. Chim. Ž. 31, 567 (1965).
- [66] Kolikow W.A.: Ž. Prikl. Chim. 34, 248 (1961).
- [67] Topczjewa K.W., Autipina T.W., Li Che Syjan: Kinetik i Kataliz 1, 471 (1960).
- [68] Hensley A.L., Barney J.E.: J. Phys. Chem. 62, 1560 (1958).
- [69] Low M.J.D., Kamel A.M.: J. Phys. Chem. 69, 450 (1963).
- [70] Fricke R., Hüttig G.F.: "Hydroxide und Oxyhydrate" Lipsk 1937 r.
- [71] Bhattacharyya M.S., Kameswari S.: J. Chim. Phys. 56, 824 (1959).
- [72] Czarny Z.: Roczniki Chem. 37, 125 (1963).
- [73] Dzisko W.A., Borisowa M.S., Akimowa N.W., Makarow A.D.: Kinetika i Kataliz 5, 631 (1964).
- [74] Baładin A.A., Tolstopjatowa A.A., Fjeropontow W.A.: Dokł. Akad. Nauk SSSR 103, 611 (1965).
- [75] Czarny Z.: Przem. Chem. 42/9 477 (1963).
- [76] Sokalski Z., Czarny Z.: Roczniki Chem. 39, 299 (1965), 39, 461 (1965).
- [77] Hartert E., Glemser O.: Z. Elektrochem. 60, 746 (1956).
- [78] Glemser O.: Z. anorg. Chem. 306, 228 (1960).
- [79] Taylor I.H., Amberg H.G.: Can. J. Chem. 39, 535 (1961).
- [80] Jegorow M.M., Dobrowolskij N.N., Kisjeljew W.F., Furman G., Chrystaljewa S.W.: Z. Fiz. Chim. 39, 3070 (1965).
- [81] Kryłow C.W., Roginskij S.Z., Fokina Je.A.: Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk 421 (1957).
- [82] Kryłow C.W., Fokina Je.A.: Kinetika i Kataliz 1, 542 (1960).

- [83] Dzisko W.A., Borisowa M.S., Kocarjenko N.S., Kuznjecowa Z.W.: Kinetika i Kataliz 3, 728 (1962).
- [84] Tung Shac E., Meininch E.: J. Catalysis 3, 229 (1964).
- [85] Bałandin A.A., Sokołowa N.P., Simonow I.P.: Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. Chim. Nauk 3, 415 (1961).
- [86] Kline C.H., Kollonitsch V.: Ind. Eng. Chem. 57, 53 (1965).
- [87] Tokstopjatowa A.A., Bałandin A.A., Stsziżewskij B.: Kinetika i Kataliz 1, 558 (1960).
- [88] Dalton R.W., Mc Clanakan J.L., Maatman R.W.: J. Colloid Sci. 17, 207 (1962).
- [89] Tien H.T.: J. Phys. Chem. 69, 360 (1965).
- [90] Russell W., Maatman R.W.: J. Phys. Chem. 69, 3070 (1965).
- [91] Aveston J.: J. Chem. Soc. 4438 (1965).
- [92] Milliken T.H., Mills G.A.; Oblad A.G.: Discussions Faraday Soc. nr 8, 279 (1950).
- [93] Larson J.G., Gerberich H.R., Hall W., Keith: J. Am. Chem. Soc. 87, 1880 (1965).
- [94] Fripiat J.J., Leonard A., Uytterhoeven J.B., J. Phys. Chem. 69, 3724 (1965).
- [95] Basila M.R., Kantner, Kee and Rhee: J. Phys. Chem. 68, 3197 (1964).
- [96] Kryłow O.W.: Ż. Fiz. Chim. 39, 2656 (1965).
- [97] Kryłow O.W.: Ż. Fiz. Chim. 39, 2911 (1965).
- [98] Thomas C.L.: Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949).
- [99] Topczjewa K.W., Moskowskaja I.F.: Wjesti Mosk. Uniw., sjer. mat. fiz. chim. 1, 217 (1959).
- [100] Panczjenkow G.M., Kazanskaja A.S., Pjetrosan S.P.: Ż. Fiz. Chim. 34, 2373 (1960), 34, 2217 (1960).
- [101] Koljesnikow I.M., Panczjenkow G.M., Tułupow W.A.: Ż. Fiz. Chim. 39, 1869 (1965).
- [102] Hirschler A.E., Hudson J.O.: J. Catalysis 3, 239 (1964).
- [103] Holm Vernon C.F., Clark A.: J. Catalysis 2, 16 (1963).
- [104] Kurnjecowa G.K., Smirnowa M.F., Duszina A.P., Szjebjukow A.M.: Ż. Prikl. Chim. 37, 2746 (1964).
- [105] Flockhart B.D., Pink R.C.: J. Catalysis 4, 90 (1965).
- [106] Perry E.P.: J. Catalysis 2, 371 (1963).
- [107] Markjewicz S.W., Jeltjekow I.A.: Ż. Fiz. Chim. 39, 1055 (1965).
- [108] Topczjewa K.W., Romanowskij B.W., Timoszjenko W.M.: Kinetika i Kataliz 6, 471 (1965).

FIZYKOCHEMICZNE BADANIA KATALIZATORÓW  
OTRZYMANÝCH NA DRODZE MODYFIKOWANIA  
ŻELU KRZEMIONKOWEGO TLENKAMI METALI

S t r e s z c z e n i e

Badano własności fizykochemiczne serii katalizatorów żel krzemionkowy - tlenek metalu, otrzymanych na drodze chemicznej modyfikacji powierzchni wodorotlenkami i uwodnionymi tlenkami metali względnie solami metali z następnym ich rozkładem do tlenków.

Wyodrębniono dwie grupy układów. Pierwsza grupa charakteryzuje się: zdolnością wymiany jonu metalu z jonem  $\text{NH}_4^+$  w roztworze wodnym octanu amonu, powstawaniem w czasie prażenia krystalicznych krzemianów i katalizowaniem przemiany alkoholu izopropylowego w kierunku acetonu i wodoru. Druga grupa układów odznacza się: zdolnością wymiany jonu  $\text{H}^+$  z jonem  $\text{NH}_4^+$  w roztworze wodnym octanu amonu, dysocjacją tlenku z powierzchni żelu w czasie prażenia i katalizowaniem przemiany alkoholu izopropylowego w kierunku propylenu i wody.

Różnice w własnościach wymienionych grup katalizatorów wyjaśniono odmienną budową aktywnego kompleksu wytworzonego na powierzchni żelu.

Z punktu widzenia katalizy szczególnie interesująca jest druga grupa układów o podwyższonej w porównaniu do wyjściowych składników aktywności i selektywności w reakcji typu kwasowo-zasadowego. Związanie tlenku metalu z powierzchnią żelu prowadzi w tym przypadku do zmiany liczby koordynacyjnej atom metalu i powstania czynnego miejsca kwasowego typu Lewisa.

Wykazano, że czynne miejsca kwasowe typu Brønsteda tworzą się w wyniku polaryzacji grup OH lub zaadsorbowanej wody w strefie oddziaływania aktywnego kompleksu tlenku metalu. Ich stężenie zależy od stężenia centrów Lewisa, a przy tym samym stopniu uwodnienia powierzchni żelu od krzywizny powierzchni.

Udowodniono, że koordynacyjnie nienasycony atom metalu na powierzchni żelu krzemionkowego stanowi "pułapkę" dla dal-

szych cząstek tlenku metalu, przy czym powstają wieloatomowe kompleksy. Własności katalityczne wieloatomowych kompleksów tlenków metali związanych z powierzchnią żelu poza nielicznymi wyjątkami (np. układ  $ZrO_2 - SiO_2$ ) nie różnią się od własności odpowiedniego tlenku metalu. Ze wzrostem stężenia centrów aktywnych na powierzchni żelu następuje równoczesny wzrost wielkości kompleksów ze zwiększeniem zawartości tlenku w układzie. Powoduje to powstanie ekstremów na krzywych, które wyrażają zmianę szeregu własności jako funkcję składu chemicznego.

W oparciu o dane doświadczalne ustalono warunki konieczne do otrzymania katalizatorów typu kwasowo-zasadowego o maksymalnej aktywności.

#### ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИКАЦИЕЙ СИЛИКАГЕЛЯ ОКИСЯМИ МЕТАЛЛОВ

##### Р е з ю м е

Исследовались физико-химические свойства серии катализаторов силикагель - окислы металлов, полученных химической модификацией поверхности гидроксидными и гидратгированными окислами металлов или солями металлов с последующим их разложением до окисей.

Различаются две группы систем.

Первая группа отличается: способностью обмена металла с ионами  $IN_4^+$  в водном растворе ацетата аммония, образованием при прокаливании кристаллических силикатов и катализированием превращения изопропилового спирта в ацетон и водород.

Вторая группа отличается: способностью обмена иона  $H^+$  с ионом  $IN_4^+$  в водном растворе ацетата аммония, диссоциацией окиси с поверхности геля при прокаливании и катализированием превращения изопропилового спирта в пропилен и воду.

Различия в свойствах указанных групп катализаторов объясняются различием в структуре активного комплекса, образованного на поверхности геля.

С точки зрения катализис особый интерес представляет вторая группа систем, проявляющая более высокую активность и селективность в реакциях кислотно - основного типа по сравнению с исходными компонентами. В этом случае, в следствие образования связей между окисью металла и поверхностью геля происходит изменение координационного числа атома металла и образование активного кислотного центра типа Льюиса. Показано образование кислотных активных центров типа Бренстеда, возникающих в результате поляризации групп OH или адсорбированной воды в зоне действия активного комплекса окиси металла. Концентрация этих центров зависит от концентрации центров Льюиса а при одинаковой степени гидратации поверхности геля от ее кризисны.

Доказано, что координационно ненасыщенный атом металла на поверхности силикагеля является "ловушкой" дополнительных молекул окисей металла, образующих многоатомные комплексы. Каталитические свойства многоатомных комплексов окисей металлов связанных с поверхностью силикагеля, за немногими исключениями (на пример система  $ZrO_2 - SiO_2$ ) не отличаются от свойств данной окиси металла.

С увеличением концентрации активных центров на поверхности геля происходит одновременный рост величины комплексов с увеличением содержания окиси металла в системе. Это вызывает возникновение экстремумов на кривых, отражающих изменения ряда свойств как функцию химического состава. Исходя из опытных данных были определены условия необходимые для получения катализаторов кислотно - основного типа с максимальной активностью.

PHYSICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF CATALYSTS PREPARED  
BY MODIFICATION OF SILICAGEL WITH METAL OXIDES

S u m m a r y

Properties of a series of catalyst were studied. The catalyst were prepared by chemical modification of their surface with hydroxides and hydrated metal oxides, or with metal salts decomposed subsequently to oxides.

Two groups of systems were distinguished. The first is characterized by the exchange of metal ions for  $\text{NH}_4^+$  in aqueous solutions of ammonium acetate, by formation of crystalline silicates during annealing, and by catalyzing the conversion of isopropyl alcohol to acetone and hydrogen. The second group is characterized by the exchange of the  $\text{H}^+$  ions for  $\text{NH}_4^+$  in aqueous solutions of ammonium acetate, by dissociation of the metal oxide from the surface of the gel during annealing, and by catalyzing the conversion of isopropyl alcohol to propylene and water.

The differences in the properties of the above groups of catalysts are explained by differences in the structure of the active complex, formed on the gel surface.

The second group of systems having an activity and selectivity higher than that of the initial components in the acid-base type reactions is of the principal interest from the point of view of catalysis. Binding of the metal oxides with the gel surface results in this case in a change in the metal coordination number and in the formation of acidic active centers of the Lewis type.

It has been shown, that acidic active centers of the Brønsted type are formed by polarisation of the OH groups or of the water adsorbed in the zone of action of the active metal-oxide complex. Their concentration depends on the concentration of the Lewis centers and at the same hydration degree of the gel surface it depends on its curvature.

It has been proved, that the coordinationally unsaturated metal atom on the silicagel surface acts as a "trap" for additional molecules of metal oxides, forming a multiatomic complex. The catalytic properties of the multiatomic complexes of the metal oxides bound with the gel surface are the same as of the corresponding metal oxides, excepting some cases as the system  $ZrO_2 - SiO_2$ . A simultaneous increase in the size of the complexes and in the content of the metal oxides in the system proceeds with the increasing concentration of the active centers on the gel surface. This results in extrema on curves stating the changes of a number of properties as functions of the chemical composition.

Departing from the experimental data the conditions necessary for reaching the maximum activity of the acidic-basic type catalysts has been established.





## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Polltechniki Śląskiej

P

3345/68