

---

УДК 544.032

## СТРУКТУРИРОВАНИЕ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИЛИКАГЕЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

©2019 г. <sup>1</sup>Е.А. Лагунова, <sup>2</sup>Ю.Д. Ивакин, <sup>1</sup>М.Ю. Синёв\*,  
<sup>1</sup>Д.П. Шашкин, <sup>1</sup>З.Т. Фаттахова, <sup>1</sup>Ю.А. Гордиенко

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр «Химическая физика» им. Н.Н. Семёнова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический  
факультет, Москва, Россия

\*mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.12.2019 г. Прошла рецензирование 17.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

Исследовано влияние плотности водного флюида в диапазоне  $\sim 10^{-3} - 0,25 \text{ г}/\text{см}^3$  на структурирование аморфного силикагеля при  $380^\circ\text{C}$  — температуре выше критической точки воды. Показано, что снижение величины удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) силикагеля наблюдается уже при наименьшей плотности; при ее возрастании происходит дальнейшее снижение  $S_{\text{уд}}$ , а начиная с величины плотности  $\sim 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$  в образце наблюдается образование кристаллических фаз кремнезема (кристобалит, китит). На основании наблюдаемых закономерностей изменения морфологии и кристалличности  $\text{SiO}_2$ , а также анализа данных по изменению свойств водного флюида при варьировании температуры и давления ниже и выше критической точки сделан вывод о том, что возрастание скорости структурирования с ростом плотности водного флюида связано скорее с кинетическим фактором (закон действующих масс), чем с изменением физического состояния воды (действие сил межмолекулярного взаимодействия). Использование полученных образцов обработанного силикагеля в качестве носителя катализатора  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$  для реакции окислительной конденсации метана показало, что эффективность катализатора снижается с ростом степени кристалличности носителя. Однако при использовании носителей, прошедших обработку при относительно низких плотностях водного флюида ( $< 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$ ) катализатор более активен и селективен, чем при использовании исходного силикагеля.

**Ключевые слова:** водный флюид, плотность, кремнезем, морфология, структурирование, кристаллизация, носитель катализатора, окислительная конденсация метана.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Водные флюиды при значениях параметров состояния, превышающих их в критической точке воды ( $373,946^\circ\text{C}$ ;  $217,755$  атм [1]), обладают рядом уникальных свойств, определяющих научный и практический интерес к ним [2]. Среди них важнейшим является высокая химическая активность, природа которой не вполне ясна. С одной стороны, широко известно, что при приближении к критической точке многие свойства воды в жидком состоянии (в частности, электропроводность, ионное произведение, диэлектрическая постоянная) изменяются немо-

нотонным образом. Это обусловлено, в первую очередь, изменениями в системе водородных связей, которые не могут не влиять на протекание химических процессов в водных средах и на реакционную способности воды, как таковой. С другой стороны, даже нормальное возрастание скоростей реакций по закону Аррениуса в сочетании с высокой концентрацией реагирующих веществ во флюидах высокой плотности может вызывать «подключение» и даже превалирование при высоких температурах реакций таких типов, которые не характерны для воды и водных сред при относительно низких значениях параметров состояния. Разделить эти эффекты или выделить влияние каждого из них является непростой задачей.

Важной группой процессов, протекающих в высокотемпературных водных флюидах, является синтез и кристаллизация твердых оксидов и их соединений [3–6]. Удобной моделью процессов этого типа является структурирование аморфного кремнезема под действием водных флюидов при температурах, близких к критической [7, 8]. Известно, что в этих условиях удается получать неравновесные при данных параметрах (температуре и давлении) состояния кристаллические фазы  $\text{SiO}_2$ . С большой вероятностью можно утверждать, что процесс структурирования аморфного кремнезема протекает через образование и последовательное превращение объемно-гидратированной структуры, содержащей большое количество воды. Имеются экспериментальные данные, показывающие, что вода присутствует в этих промежуточных структурах в форме гидроксильных групп различных типов [8, 9]. В пределе это приводит к растворению оксида кремния в водном флюиде достаточно высокой плотности при температурах выше критической точки.

В нашей недавней работе [10] показано, что кристаллизация аморфного силикагеля начинается уже при температурах значительно ниже критической точки — по крайней мере, уже при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  она может идти со значительной скоростью, причем как в жидкой воде (гидротермальный режим), так и при обработке водяным паром. При этом гранулы силикагеля разрушаются при обработке жидкой водой и сверхкритическим (СК) водным флюидом. Кроме того, фазовый состав образца после обработки зависит от физического состояния водного флюида.

Важнейшим фактором, определяющим физическое состояние флюида, является его плотность. Именно плотность, наряду с температурой, характеризует соотношение между энергиями теплового движения молекул и короткодействующего межмолекулярного взаимодействия, поскольку она напрямую связана со средним расстоянием между молекулами. В данной работе поставлена задача определить, как плотность водного флюида влияет на структурирование и фазообразование в аморфном кремнеземе на примере ранее исследованного силикагеля Davisil grade 646.

Наряду с экспериментальным исследованием, был проведен анализ имеющихся данных о состоянии водных флюидов в широких пределах изменения параметров состояния (температуры и давления) для выявления значимости факторов, влияющих на протекание исследуемого процесса.

### **Физическое состояние водных флюидов на различном удалении от критической точки**

Наиболее полные данные о свойствах различных флюидов, по-видимому, содержатся в базе Национального Института Стандартов США (NIST) [1]. В частности, в ней доступны данные по различным параметрам воды (плотности, термодинамическим функциям, переносным свойствам) в широком диапазоне изменения температур и давлений. В части интересующих нас зависимостей свойств водных флюидов

от параметров состояния, база данных [1] оперирует расчетами по опубликованным ранее моделям [11, 12]. Заявленная в [1] неопределенность в расчетах величин плотности не превышает 0,1 % в наиболее неблагоприятной области — при приближении к критической точке. Такая точность расчета представляется нам вполне достаточной для проведения качественного анализа. Главной его задачей — с точки зрения целей данной работы — было выяснение зависимости физического состояния водных флюидов ниже и выше критической температуры от их плотности. Под физическим состоянием вещества в данном случае понимается степень соответствия его поведения простым физическим моделям (в первую очередь представлениям о жидком и газообразном состоянии) в зависимости от параметров состояния.

«Классическое» различие между жидкостью и газом, сводящееся к способности сохранять объем при изменении внешнего давления, можно сформулировать следующим образом: идеальной в этом смысле можно считать жидкость, объем (и, соответственно, плотность) которой не зависит от давления, в то время как идеальный газ реагирует на изменение внешнего давления пропорциональным изменением объема и плотности. Сказанное можно выразить в виде простых математических соотношений. Для жидкости:

$$(\partial \rho / \partial P)_T = 0, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность газа;  $P$  — давление;  $T$  — температура.

Для идеального газа из уравнения Клапейрона—Менделеева следует:

$$(\partial \rho / \partial P)_T = \mu / RT, \quad (2)$$

где  $\mu$  — молекулярная масса газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Формула (2) показывает, что для всех веществ (в том числе, их смесей) при приближении к состоянию идеального газа должно соблюдаться универсальное соотношение:

$$(\partial C / \partial P)_T = 1 / RT, \quad (3)$$

где  $C$  — число молей вещества в единице объема (концентрация).

Если говорить в терминах взаимодействий между молекулами флюида, что важно для описания физических и химических свойств веществ, то соотношение (1) указывает на равновесие между межмолекулярными силами притяжения и отталкивания, которое не может нарушиться никаким воздействием извне. Влияние теплового движения частиц (температуры) из этого рассмотрения исключается автоматически. В случае идеального газа ситуация обратная: в соответствии с формулой (3) его сжимаемость целиком определяется температурой (то есть энергией теплового движения), а из рассмотрения — по определению — исключены уже межмолекулярные взаимодействия.

Возвращаясь к свойствам реальных водных флюидов, проследим, как они изменяются при изменении параметров состояния. В качестве критерия для этого удобно использовать безразмерную величину

$$\zeta = RT (\partial C / \partial P)_T, \quad (4)$$

которая представляется в данном случае более удобной и отвечающей задачам проводимого анализа, чем часто используемый «фактор сжимаемости»  $z = PV_m / RT = P / (CRT)$ , где  $V_m$  — мольный объем вещества. Обе эти величины ( $z$  и  $\zeta$ ) равны 1 для идеальных газов, но по-разному зависят от давления и температуры в

случае идеальной (несжимаемой) жидкости: если  $\zeta = 0$  (по определению), то  $z \sim (P/T)$ .

Здесь необходимо отметить, что более полный и строгий анализ зависимости между свойствами флюидов и их сжимаемостью, а также иными величинами безразмерных критериев, характеризующих их состояние, можно найти, например, в монографиях [13–15]. В этих монографиях, однако, наиболее подробно рассмотрены так называемые неассоциированные вещества, то есть такие соединения, форма потенциала взаимодействия между молекулами которых определяется в основном тремя составляющими — электростатической, поляризационной (индукционной) и дисперсионной — и которые не образуют водородных связей. При этом даже краткий обзор свойств ассоциированных соединений в [15] не затрагивает воду, что подчеркивает ее особое положение даже среди веществ, на свойства которых водородные связи оказывают существенное влияние.

Прежде чем рассматривать поведение критерия  $\zeta$  в области критической точки, посмотрим, как он ведет себя в области более низких температур. Для этого рассмотрим зависимость плотности (или величины  $C$ ) от давления при трех характерных температурах: вблизи точки фазового перехода «ж. — тв.» (при  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), при температуре максимальной плотности воды ( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и при нормальной температуре ее кипения ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Выполненный нами расчет по данным [1] дает следующие величины  $\zeta$  вблизи бинодали (линии сосуществования жидкой и паровой фаз, то есть при давлении, близком к давлению насыщенного пара  $P_s$ ):

$$0,1\text{ }^{\circ}\text{C}: \quad \zeta(\text{ж}) = 0,05; \quad \zeta(\text{пар}) \approx 1,00 \quad (P_s = 0,006 \text{ атм});$$

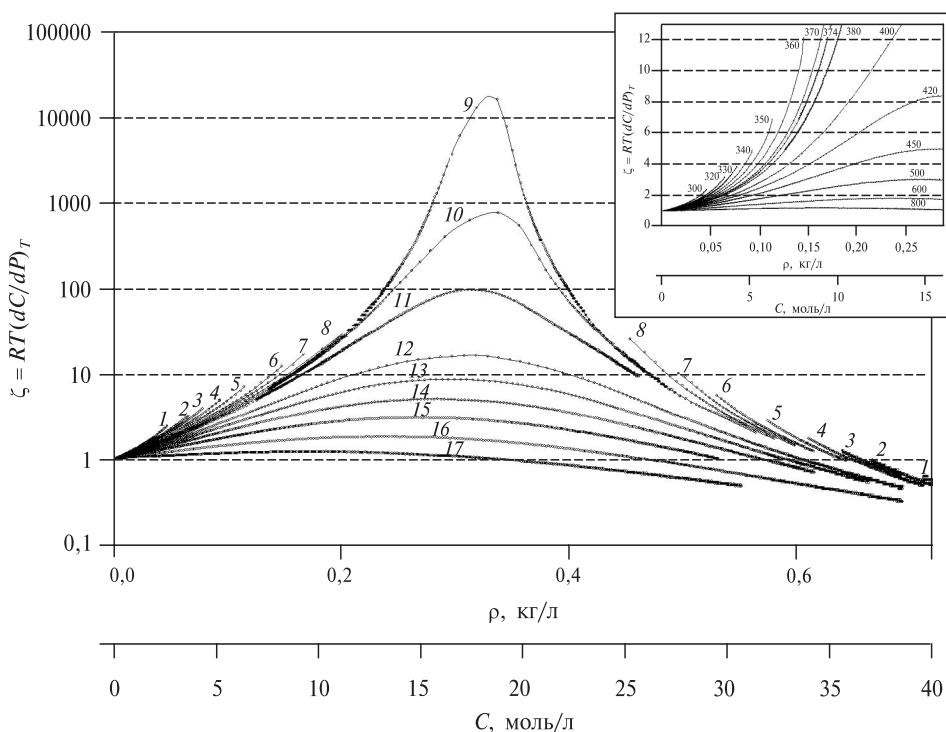
$$4\text{ }^{\circ}\text{C}: \quad \zeta(\text{ж}) = 0,05; \quad \zeta(\text{пар}) \approx 1,00 \quad (P_s = 0,008 \text{ атм});$$

$$100\text{ }^{\circ}\text{C}: \quad \zeta(\text{ж}) = 0,075; \quad \zeta(\text{пар}) \approx 1,03 \quad (P_s = 1,0 \text{ атм}).$$

Более точное определение величины  $\zeta$  на бинодали, особенно для жидкости, затруднительно, поскольку при давлении, равном  $P_s$ , имеет место разрыв производной  $(dC/dP)_T$ . Однако полученные величины позволяют уверенно говорить о том, что поведение водных флюидов вдали от критической точки достаточно удовлетворительно соответствует идеальным моделям, особенно в случае пара.

Рис. 1 дает представление о кардинальном изменении физического состояния водных флюидов. Уже при относительно невысокой плотности пара, составляющей  $\sim 0,15$  от плотности в критической точке на линии сосуществования фаз (в точке разрыва производной плотности по давлению) параметр  $\zeta$  более чем вдвое превышает величину, характерную для идеального газа. В свою очередь, этот параметр для жидкой фазы при тех же условиях приближается к 1, а уже при  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  становится выше этой величины. Сжимаемость сосуществующих фаз достигает максимальных значений при приближении к критической температуре. В критической точке  $\zeta \rightarrow \infty$ . При переходе через нее (кривая 9 на основном графике рис. 1) кривая  $\zeta(C)$  становится непрерывной, но проходит через максимум, который с ростом температуры резко снижается и смещается в сторону меньших значений плотности. Такое поведение сжимаемости флюида вполне объяснимо: рост сжимаемости при увеличении плотности соответствует нарастанию сил межмолекулярного притяжения, а при прохождении равновесной точки дальнейшее сближение молекул вещества приводит к превалированию сил отталкивания. Этот эффект усиливается с ростом температуры ввиду интенсификации теплового движения молекул.

По этой же причине при прохождении критической температуры резко падает и величина параметра  $\zeta$  при равной плотности. При достаточно высокой температуре, превышающей критическую примерно в 1,5 раза ( $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), величина



**Рис. 1.** Зависимость критерия  $\zeta = RT(dC/dP)_T$  от плотности водного флюида при различных температурах, °С:  
 1 – 300; 2 – 310; 3 – 320; 4 – 330; 5 – 340; 6 – 350; 7 – 360; 8 – 370; 9 – 374; 10 – 375; 11 – 380; 12 – 400; 13 – 420; 14 – 450; 15 – 500; 16 – 600; 17 – 800; цифры при кривых на врезке показывают температуру в °С

параметра  $\zeta$  становится близкой к той, которая характерна для идеального газа (1,2–1,8 в точке максимума). Следует отметить, что в этом диапазоне температур водный флюид с плотностью, соответствующей максимуму параметра  $\zeta$ , создает давление в несколько сотен атмосфер (для 800 °С – более 800 атм).

С точки зрения задач данной работы нас в большей степени интересует поведение водных флюидов в области критической температуры (340–420 °С) при умеренных плотностях – не выше 0,25 кг/л, что соответствует величине  $C \leq 14$  моль/л. Эти значения параметров составляют область, представленную на врезке рис. 1. Можно констатировать, что качественно поведение водного флюида в этой области одинаково вне зависимости от того, ниже или выше критических значений лежат величины температуры и давления: параметр  $\zeta$  монотонно возрастает с ростом давления и плотности флюида при постоянной температуре и монотонно снижается с ростом температуры при постоянной плотности. Это означает, что при любых изменениях параметров состояния в данном диапазоне система находится на одной и той же ветви потенциала межмолекулярного взаимодействия, где уменьшение расстояния между молекулами приводит к возрастанию притяжения между ними. Специфика докритических температур проявляется только в том, что при них не реализуются состояния с плотностью выше плотности насыщенного пара.

Иными словами, физическое состояние водного флюида при относительно низких плотностях качественно не изменяется в широком диапазоне температур,

охватывающем ее значения как ниже, так и выше критического. Этот вывод важен для дальнейшего анализа экспериментальных данных о влиянии плотности флюида на процессы, происходящие в аморфном кремнеземе.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Ранее [10] было показано, что обработка силикагеля в жидкой воде и в водном флюиде при температуре выше критической ( $>374^{\circ}\text{C}$ ) приводит к разрушению гранул образца, что нежелательно с точки зрения последующего использования его в качестве носителя для получения катализатора. По этой причине, во избежание образования конденсированной фазы воды в системе, была выбрана температура обработки  $380^{\circ}\text{C}$ , которая, с одной стороны, несколько превышает критическую, но с другой, позволяет определить условия (по плотности водного флюида), при которых еще можно ожидать сохранения целостности гранул силикагеля в ходе обработки. Это представляется важным для использования обработанного материала в качестве носителя катализаторов.

В качестве предшественника кристаллического оксида кремния и носителя катализатора использовали гранулированный силикагель фракции 0,2—0,5 мм (Aldrich Davisil grade 646), имеющий удельную поверхность около  $250 \text{ m}^2/\text{г}$ . Его обработку водным флюидом разной плотности проводили следующим образом. Навеску образца (~1 г) помещали в сухой контейнер из нержавеющей стали, который устанавливали в автоклав на подставке выше уровня залитой в него воды, расчетное количество которой соответствовало заданному коэффициенту заполнения свободного пространства автоклава ( $\gamma$ ) и, соответственно, определенной плотности флюида. Герметизированный автоклав помещали в разогретую печь СНОЛ и после установления заданной температуры ( $380^{\circ}\text{C}$ ) выдерживали при ней 3 ч. Подробности методики обработки образцов в среде водных флюидов описаны ранее [10, 16].

Долю гранул исходного размера ( $>0,2 \text{ mm}$ ), остающихся в образце после обработки силикагеля в среде водного флюида, определяли путем рассеивания образца на ситах с ячейками соответствующих размеров и взвешивания полученных фракций.

Для прошедших обработку образцов приняты обозначения:  $\text{SiO}_2\text{-}380$  — для прогретого на воздухе при  $380^{\circ}\text{C}$  (образец сравнения) и  $\text{SiO}_2\text{-}\gamma$ , где  $\gamma$  — коэффициент заполнения свободного пространства (например,  $\text{SiO}_2\text{-}0,25$  — образец, прошедший обработку в автоклаве при  $380^{\circ}\text{C}$  и степени заполнения свободного пространства водой равной 0,25).

Катализаторы состава 5 %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 2 %  $\text{Mn}/\text{SiO}_2$  готовили методом пропитки носителя растворами вольфрамата натрия и нитрата марганца с промежуточной сушкой и последующим прокаливанием при  $850^{\circ}\text{C}$ .

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дрон-2 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, интервал  $2\theta = 10\text{--}50^{\circ}$  с шагом  $0,02^{\circ}$ ). Удельную площадь поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) образцов измеряли «одноточечным» методом тепловой десорбции азота. Размер частиц, морфологию и элементный состав участков поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа «TESCAN Mira 3 LMU», оборудованного приставкой энергодисперсионного анализа EDX X-Max. Более детальное описание методик физико-химических исследований катализаторов представлено в работе [16].

Каталитические свойства образцов в окислении метана изучали при атмосферном давлении и температуре 860 °С. В проточный реактор из кварца, снабженный карманом для термопары для измерения температуры внутри слоя катализатора, загружали 25 мг исследуемого образца и подавали 25—100 мл/мин газовой смеси состава 79 % CH<sub>4</sub> + 20 % O<sub>2</sub> + 1 % N<sub>2</sub>. Состав реакционной смеси определяли методом газо-адсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности и двух набивных колонок — с цеолитом 5A (разделение H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO) и носителем Рогарак Т (разделение CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Подробное описание экспериментальной установки и методики хроматографического анализа приведено в работе [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура образцов SiO<sub>2</sub>, обработанных в водном флюиде

Плотность водного флюида даже при заведомом переходе всей воды во флюидное состояние выше критической температуры, по-видимому, нельзя считать численно равной степени заполнения автоклава водой  $\gamma$ , поскольку образец силикагеля может как выделять связанную (адсорбированную) воду, так и поглощать ее из паровой (флюидной) фазы в ходе эксперимента. Ранее полученные данные [10] позволяют оценить возможный вклад этих эффектов в реальную плотность водного флюида: содержание связанной воды в исследуемом силикагеле до обработки составляет ~3 мас. % и несколько снижается в пределах того же порядка величины при обработке в водном флюиде; при этом величина удельной площади поверхности снижается в десятки раз. Пределы, в которых плотность флюида может изменяться за счет процессов поглощения—выделения воды образцом, приведены в третьем столбце таблицы. Из этих данных видно, что эти процессы не могут оказывать существенного влияния на плотность флюида: уже при  $\gamma = 0,02$  их относительный вклад в величину плотности не превышает ~1 %.

Особо следует оговорить условия эксперимента, в котором вода не вносилась в автоклав, то есть в котором был получен образец SiO<sub>2</sub>-0. Исходное содержание воды в воздухе, заполняющем автоклав перед началом опыта, по-видимому, не может превышать  $2,34 \cdot 10^{-3}$  г, что соответствует концентрации насыщенного пара 0,0013 моль/л и его плотности  $2,34 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> при 25 °С [1]. При содержании связанной воды в исходном силикагеле ~3 мас. %, в 1 г образца содержится  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  г воды, которая некоторым образом перераспределяется между твердым образцом и паровой (флюидной) фазой при нагревании. Пределы изменения величины плотности водного флюида для этого эксперимента, внесенные в таблицу, рассчитаны на основании приведенных оценок.

По данным микроскопии и РФА при обработке исходного силикагеля в автоклаве без добавления воды, в нем не происходит изменений морфологии и фазового состава: образец SiO<sub>2</sub>-0 аморфен и состоит в основном из рыхлых агломератов неправильной формы размером менее 1 мкм. Также в нем практически отсутствует мелкая фракция частиц (< 0,2 мм), наличие которой могло бы говорить о потере прочности и целостности гранул. Однако формальная величина площади поверхности образца снижается более чем вдвое (см. таблицу). Обработка в присутствии уже относительно малых количеств воды ( $\gamma = 0,02 - 0,10$ ) приводит к резкому снижению величины удельной поверхности и формированию корпускулярной структуры со вторичными макропорами, размер которых увеличивается по мере роста величины  $\gamma$ .

**Таблица**

**Характеристики обработанных в водном флюиде образцов силикагеля**

| Образец                | $\gamma$ | Плотность водного флюида, г/см <sup>3</sup> * | $\zeta$ | Доля частиц > 0,2 мм, % | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Фазовый состав          |
|------------------------|----------|-----------------------------------------------|---------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub> -380  | —        | —                                             | —       | ~100                    | 220,00                       | аморфн.                 |
| SiO <sub>2</sub> -0    | 0,00     | $\sim 2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$      | ~1      | 99                      | 109,90                       | аморфн.                 |
| SiO <sub>2</sub> -0,02 | 0,02     | 0,0197—0,0203                                 | 1,2     | 97                      | 9,50                         | аморфн.                 |
| SiO <sub>2</sub> -0,05 | 0,05     | 0,0497—0,0503                                 | 1,7     | 96                      | 2,45                         | аморфн.                 |
| SiO <sub>2</sub> -0,1  | 0,1      | 0,0997—0,1003                                 | 3,3     | 15                      | 1,1                          | {кристобалит > китит}** |
| SiO <sub>2</sub> -0,15 | 0,15     | 0,1497—0,1503                                 | 7,4     | 13                      | 0,9                          | {кристобалит ≈ китит}** |
| SiO <sub>2</sub> -0,2  | 0,2      | 0,1997—0,2003                                 | 18,5    | 14                      | 0,9                          | {кристобалит < китит}** |
| SiO <sub>2</sub> -0,25 | 0,25     | 0,2497—0,2503                                 | 45,5    | 13                      | 1,3                          | {кристобалит < китит}** |

\* Диапазон величин, рассчитанных на основании заданной степени заполнения автоклава водой в конкретном эксперименте и данных [10] о содержании связанной воды в исходном силикагеле и в гидратированном образце;

\*\* Приведено соотношение интенсивностей линий основных рефлексов, соответствующих кристаллическим формам кремнезема.

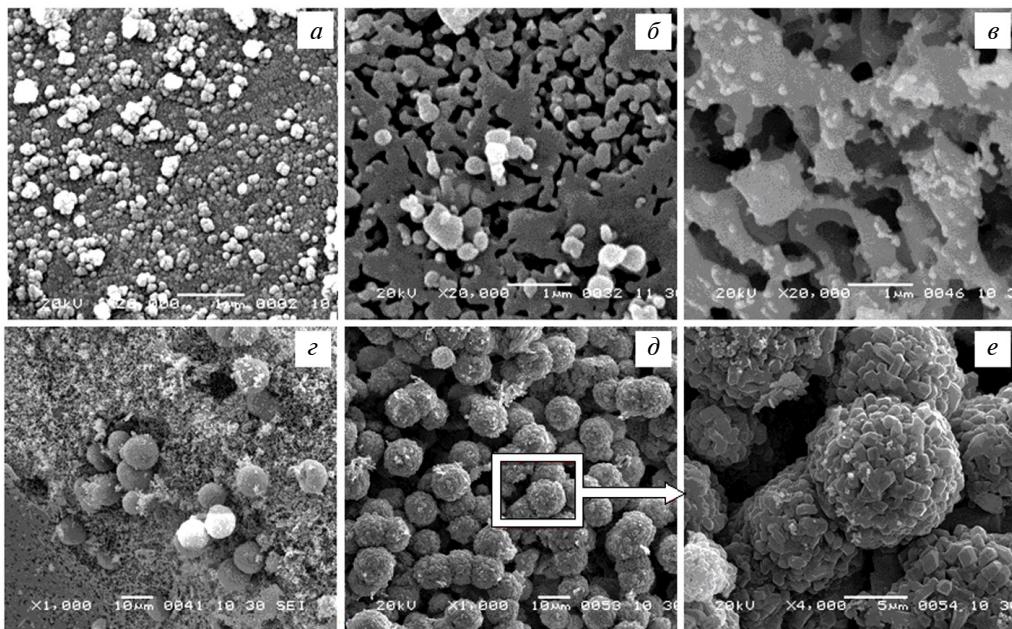
Заметное изменение фазового состава образца происходит при обработке силикагеля водным флюидом при  $\gamma=0,1$ : на дифрактограмме четко видны две линии, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам кристобалита и китита. При этом интенсивность линии, соответствующей рефлексу кристобалита, выше интенсивности, соответствующей фазе китита. Кроме того, наблюдается разрушение гранул силикагеля: после обработки при  $\gamma=0,1$  частиц размером более 0,2 мм остается не более 15 мас. %.

Следует также отметить изменения формы и морфологии частиц: при переходе от необработанного силикагеля (рис. 2 $a$ ) к SiO<sub>2</sub>-0,02 (рис. 2 $b$ ) и далее — к SiO<sub>2</sub>-0,05 (рис. 2 $c$  и  $g$ ) заметно увеличение размеров аморфных образований; возможно, при этом постепенно исчезает и их внутренняя пористость. Эти изменения сопровождаются снижением величины удельной поверхности. Начало образования шарообразных частиц почти равных размеров (около 10 мкм) заметно уже в образце SiO<sub>2</sub>-0,05, который является в целом аморфным (см. рис. 2 $e$ ). В образце SiO<sub>2</sub>-0,1 они становятся доминирующими (рис. 2 $d$ ). Как показывают снимки с увеличенным разрешением (рис. 2 $e$ ), такие шарообразные частицы в свою очередь преимущественно состоят из округлых бесформенных частиц размером 0,5—2 мкм.

С увеличением содержания воды в автоклаве частицы, из которых формируются большинство микронных шариков, становятся более мелкими, вытянутыми, больше напоминающими пластинки. Вместе с этим, в дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности пика, характеризующего китит.

Совокупность наблюдаемых изменений в силикагеле при обработке при варьировании величины  $\gamma$  можно суммировать следующим образом:

— с увеличением плотности водного флюида происходит нарастание интенсивности процессов структурирования и образования кристаллических фаз;



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов исходного носителя (*а*) и силикагеля, обработанного при  $\gamma = 0,02$  (*б*),  $0,05$  (*в* и *г*) и  $\text{SiO}_2\text{-}0,1$  (*д* и *е*) при различном увеличении

наиболее чувствительным параметром при этом является величина удельной поверхности;

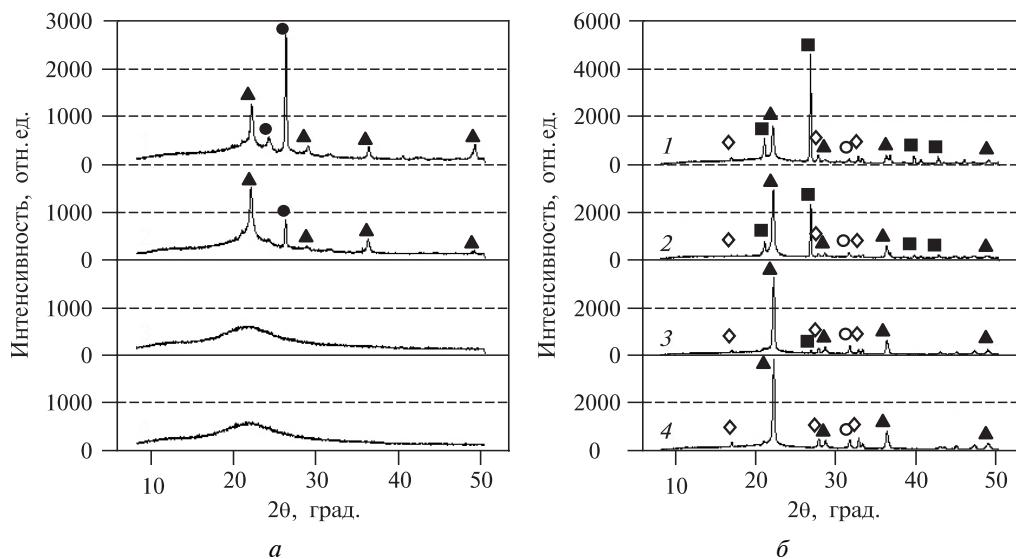
— уже при весьма низкой плотности водного флюида ( $< 3 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) происходит существенное — двукратное — снижение величины  $S_{уд}$ ;

— по-видимому, первичной кристаллической фазой является кристобалит, который последовательно превращается в китит; на это указывает постепенное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазе кристобалита, при возрастании интенсивности рефлексов китита с ростом плотности водного флюида и отсутствии в образце иных кристаллических фаз.

### **Структура катализаторов, полученных на основе образцов $\text{SiO}_2$ , обработанных водным флюидом различной плотности**

На основе образцов  $\text{SiO}_2$ , фазовый состав которых существенно различается после обработки в водном флюиде (аморфный силикагель,  $\text{SiO}_2$  с различным соотношением кристобалита и китита), были приготовлены нанесенные катализаторы одинакового химического состава. На рис. 3 приведены дифрактограммы носителей (*а*) и катализаторов (*б*), полученных на их основе нанесением активных компонентов (вольфрамат натрия и нитрат марганца) и термообработкой при 850 °C на воздухе. Фазовый состав полученных катализаторов аналогичен тому, который был определен для образца того же состава, содержащего в качестве носителя исходный силикагель Davisil grade 646, не прошедший обработку в водном флюиде (далее — «стандартный») [16, 18]: в них присутствуют фазы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и кристобалит.

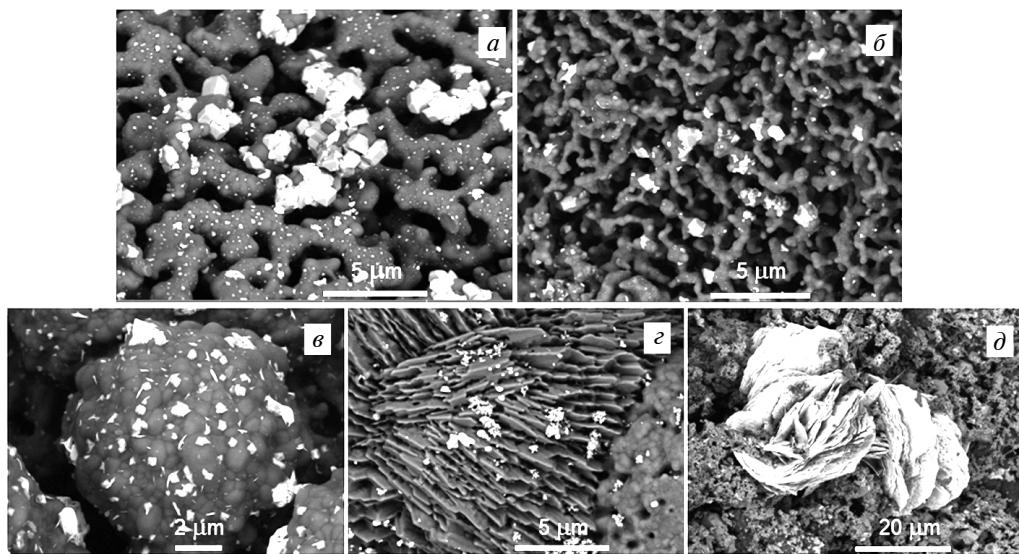
Уже в образце  $\text{NaWMn}/(\text{SiO}_2\text{-}0,02)$  отмечено присутствие следов кварца. Его количество возрастает в образцах с активным компонентом, нанесенным на силикагель, обработанный при более высоких плотностях флюида. Интересно отметить,



**Рис. 3.** Дифрактограммы силикагелей, обработанных водным флюидом разной плотности (а), и катализаторов  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ , приготовленных на их основе (а):  
1 —  $\gamma = 0$ ; 2 —  $\gamma = 0,02$ ; 3 —  $\gamma = 0,1$ ; 4 —  $\gamma = 0,25$ ; ▲ — кристобалит, ● — китит, ■ — кварц, ◇ —  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; ○ —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

что при этом в образцах катализаторов не наблюдается рефлексов, соответствующих фазе китита. Содержание кристобалита заметно увеличивается, вероятно, за счет превращения в него аморфной составляющей, так как гало в области  $2\theta = 18-25^\circ$  становится существенно менее выраженным после нанесения активных компонентов и прокаливания.

Микрофотографии катализаторов, приготовленных на основе образцов  $\text{SiO}_2$ -0 и  $\text{SiO}_2$ -0,02, аналогичны ранее полученным снимкам для стандартного катализатора, полученного пропиткой необработанного силикагеля (см. [16, 18]) при увеличенном размере сросшихся глобул кремнезема (ср. рис. 4а и 4б). На микрофотографиях катализаторов на основе  $\text{SiO}_2$ , обработанных при более высоких значениях  $\gamma$ , видно что активный компонент располагается на поверхности описанных выше микронных частиц шарообразной формы. При этом отмечено различие в распределении вольфрамата натрия и оксида марганца на шарах, образованных различными кристаллическими фазами оксида кремния (рис. 4в и 4г). В одних случаях оксид марганца представлен крупными хорошо ограниченными частицами, а вольфрамат натрия наблюдается в виде светлых полос/частиц вблизи кристаллов оксида марганца или между зернами, формирующими микронные шарообразные частицы носителя. На других частицах, образованных пластинками  $\text{SiO}_2$ , оксид марганца представлен более мелкими округлыми частицами, формирующими небольшие гроздья, а вольфрамат натрия — также огрублыми частицами на ребрах пластин. При использовании носителя, полученного в среде флюида с относительно высокой плотностью, фаза вольфрамата натрия в некоторых областях образует пластинчатые кристаллы, «лепестки цветов», врезанные в объем носителя (рис. 4д). Кроме того, значительная часть менее яркой нанесенной фазы содержит все три элемента, тогда как в стандартном образце четко различались только фазы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и оксида марганца.

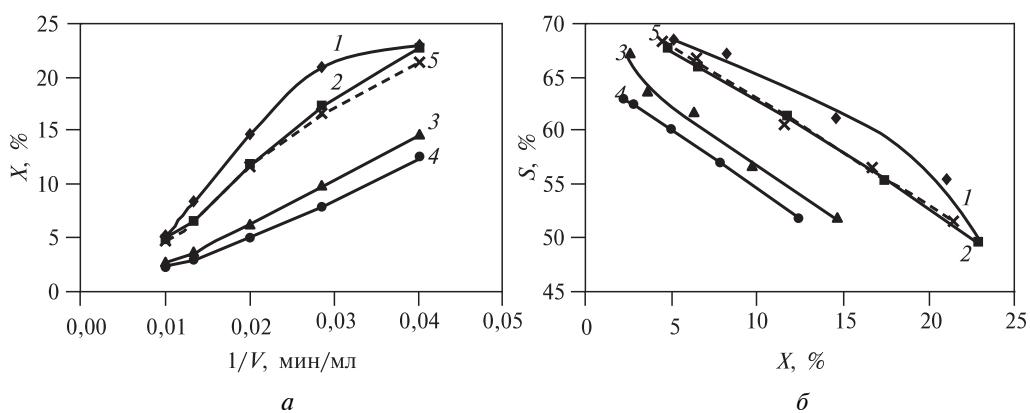


**Рис. 4.** Микрофотографии (СЭМ) образцов катализаторов  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ , приготовленных на основе образцов:

*a* —  $\text{SiO}_2$ -0,02; *б* — необработанный силикагель; *в* и *г* —  $\text{SiO}_2$ -0,1; *д* —  $\text{SiO}_2$ -0,25

### Каталитические свойства образцов $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$

Данные о каталитических свойствах систем  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ , полученных на основе образцов силикагеля, прошедших различную предварительную обработку, представлены на рис. 5. Они показывают, что конверсия метана и селективность по продуктам ОКМ снижаются при возрастании величины  $\gamma$  при обработке носителя в водном флюиде и, соответственно, его исходной степени кристалличности. У всех катализаторов, приготовленных пропиткой кристаллизованных носителей, показатели оказались ниже стандартного. Кроме того, в присутствии катализаторов, в



**Рис. 5.** Зависимость конверсии  $X$  метана от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси  $1/V$  (*а*) и селективности  $S$  по продуктам ОКМ (углеводородам  $C_2$ ) от конверсии  $X$  (*б*) в присутствии катализаторов, приготовленных на основе образцов  $\text{SiO}_2$ , прошедших различную предварительную обработку:

*1* —  $\gamma = 0$ ; *2* —  $\gamma = 0,02$ ; *3* —  $\gamma = 0,1$ ; *4* —  $\gamma = 0,25$ ; *5* — на основе необработанного силикагеля

которых наблюдается высокое содержание кварца, конверсия метана и селективность по продуктам ОКМ значительно ниже тех, в которых  $\text{SiO}_2$  представлен только фазой кристобалита. Данный факт не согласуется с ранее опубликованными результатами [10]. Это может служить еще одним указанием на то, что фазовый состав кремнеземного носителя является не единственным фактором, определяющим эффективность катализаторов, имеющих одинаковый химический состав. Достаточно указать на то, что ранее высокие показатели в окислении метана наблюдались у образцов, носители для которых были получены термопаровой обработкой при температурах ниже критической для воды ( $340^\circ\text{C}$ ). В этих условиях не происходит разрушения гранул силикагеля и, следовательно, существуют иные условия массопереноса в частицах и в слое катализатора. Для процесса окисления метана, протекающего по гетерогенно-гомогенному механизму с определяющим вкладом элементарных реакций в газовой фазе, в первую очередь в пространстве внутри слоя катализатора, этот фактор может иметь существенное значение.

Следует также обратить внимание на то, что образцы катализаторов, носители которых прошли обработку в водных флюидах с невысокой плотностью, показали более высокие значения конверсии и селективности по сравнению со стандартным.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Сопоставление интенсивности влияния водного флюида с различной плотностью на процессы структурирования и фазообразования в аморфном силикагеле с изменением параметра  $\zeta$ , характеризующего его физическое состояние, показывает, что переход от состояния, близкого к идеально-газовому (плотность флюида  $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\zeta \rightarrow 1$ ), к выражено неидеальному с преобладанием сил притяжения между молекулами воды (плотность флюида  $\sim 0,25 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\zeta > 100$ ) приводит к плавному изменению глубины превращения материала при равных температуре и времени воздействия. При этом даже при минимальной плотности флюида он уже оказывает выраженное влияние на структурирование: если при прогреве образца силикагеля на открытом воздухе никаких изменений в нем не наблюдается, то при тех же температуре и времени обработки в закрытом автоклаве без добавления воды происходит двукратное снижение его удельной поверхности. Это может указывать на то, что влияние величин параметров состояния (плотности флюида и температуры) на исследуемые процессы подчиняется известным законам химической кинетики — закону действующих масс и закону Аррениуса. При этом степень удаленности свойств флюида от свойств идеального газа не имеет решающего значения. Если решающее значение для превращения в аморфном кремнеземе играет образование объемно-гидратированных структур [7–9], то выраженность именно этого эффекта, скорее всего, зависит в большей степени от «химических» свойств водного флюида (реакционная способность), чем от его физического состояния.

Этот вывод расходится с мнением, высказанным в [8] об особой роли именно сверхкритического состояния водного флюида в процессах взаимодействия с аморфным кремнеземом, приводящих в итоге к его структурированию. Следует в связи с этим подчеркнуть, что авторы работы [8] сделали упомянутый вывод на основании данных более ранних экспериментов, проведенных при  $400^\circ\text{C}$  и давлениях 200–300 атм. При этих условиях плотность водного флюида изменяется в пределах  $0,1\text{--}0,4 \text{ г}/\text{см}^3$ , но влияние этого параметра на интенсивность структури-

рования кремнезема в [8] не обсуждается. По-видимому, именно это, а также отсутствие данных для более низких давлений, не позволило авторам заметить отсутствие качественной разницы в протекании процесса в широком диапазоне изменения плотности водного флюида.

Зависимость каталитических свойств систем  $\text{NaMn}/\text{SiO}_2$  от исходного фазового состава носителя имеет сложный характер. Это показывает, что вопрос о том, какие характеристики кремнезёма, изменяющиеся в ходе обработки в водном флюиде, в какой степени и в каком направлении оказывают влияние на каталитические свойства системы после нанесения активных компонентов и последующей термообработки, требует дальнейшего исследования.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-29-06055).

Авторы выражают глубокую признательность проф. С.Я. Уманскому и к. ф.-м. н. Ю.А. Чайкиной (ФИЦ ХФ РАН) за плодотворное обсуждение полученных результатов и их теоретической интерпретации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2018 (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)
2. Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т 74. № 1. С. 24.
3. Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakoff M. // J. of Material Chemistry. 2001. Vol. 11. P. 561.
4. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P. // J. of Physics Condensed Matter. 2004. Vol. 16. No 14. P. S1187.
5. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. of Supercritical Fluids. 2008. Vol. 46. P. 358.
6. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П., Крейсберг В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. № 4. С. 11.
7. Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36. С. 706.
8. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Р., Муравьёва Г.П., Панасюк Г.П., Будова Г.П., Привалов В.И., Панаюк А.Г. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 1243.
9. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 419.
10. Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Пономарёва Е.А., Гордиенко Ю.А., Бычков В.Ю. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. № 3. С. 45.
11. Saul A., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18. No 4. P. 1537.
12. Wagner W., Pruss A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. No 2. P. 387.
13. Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.-Л: Госхимиздат, 1952.
14. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. 2- изд. М.: Издательство АН СССР, 1960. 272 с.
15. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.
16. Синёв М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарёва Е.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. № 2. С. 116.
17. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синёв М.Ю., Рогов В.А., Садыков В.А. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 430.
18. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синёв М.Ю. // Кинетика и Катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 474.
19. Sinev M.Yu., Ponomareva E.A., Sinev I.M., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P. // Catalysis Today. 2019. Vol. 333. P. 36.

## **STRUCTURING AND PHASE FORMATION IN SILICA GEL IN WATER FLUIDS OF DIFFERENT DENSITIES.**

**<sup>1</sup>E.A. Lagunova, <sup>2</sup>Yu.D. Ivakin, <sup>1</sup>M.Yu. Sinev, <sup>1</sup>D.P. Shashkin,  
<sup>1</sup>Z.T. Fattakhova, <sup>1</sup>Yu.A. Gordienko**

<sup>1</sup>*N.N. Semenov Federal Research Center «Chemical Physics», Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

The effect of the density of water fluid in the range of  $\sim 10^{-3}$ – $0.25$  g/cm<sup>3</sup> on the structuring of amorphous silica gel was studied at 380 °C that exceeds the temperature of critical point of water. It is shown that a decrease in the specific surface area ( $S_{sp}$ ) is already observed at the lowest density; as the latter increases,  $S_{sp}$  decreases further, and starting from a density of  $\sim 0.01$  g/cm<sup>3</sup>, the formation of crystalline silica phases (cristobalite, keatit) is observed in the sample. Based on the observed regularities in the change in the morphology and crystallinity of SiO<sub>2</sub>, as well as the analysis of data on the variations in the properties of the water fluid with temperature and pressure below and above the critical point, it was concluded that the increase in the structuring rate with an increase in the density of the aqueous fluid is more likely due to the kinetic factor (mass action law) than with a change in the physical state of water (intermolecular interaction forces action). Using the obtained samples of treated silica gel as a support for the NaWMn/SiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidative coupling of methane it was shown that the efficiency of the catalyst decreases with increasing degree of crystallinity of the support. However, when using supports that have undergone processing at relatively low densities of water fluid (< 0.05 g/cm<sup>3</sup>), the catalysts are more active and selective than the one supported on the initial silica gel.

**Key words:** water fluid, density, silica, morphology, structuring, crystallization, catalyst support, oxidative coupling of methane.

---