

Существует несколько подходов к оценке степени связности системы [1]. Для приблизительной сравнительной оценки степени связности различных структур можно ввести параметр, представляющий собой отношение длины следов контакта на выделенной площади шлифа Γ суммарному периметру сечений частиц, находящихся на этой площади. В проанализированных полях было выделено 79 следов контакта кристаллических частиц и установлено, что параметр степени связности системы равен 0,228.д. Проведенные исследования дают основные количественные характеристики гетерогенного материала. Полученные данные позволяют построить модель структуры. Знание модели структуры, состава и свойств составных частей или фаз открывают широкие возможности для расчета свойств гетерогенных материалов по достаточно хорошо разработанным методам. Так, например, коэффициент теплопроводности материала может быть рассчитан по [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М., 1976.
2. Burnett D.G., Douglas R.W. Phys. Chem. Glasses. 1970. Vol.11. P.140.
3. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л., 1974.

УДК 541.183.1:62-405.8

Л.С.Ещенко, профессор;

И.М.Байрачная, аспирантка

СИНТЕЗ АЛЮМОФОСФАТА С ЦЕОЛИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Formation of the structure of zeolite-like aluminium phosphate of $AlPO_4-5$ type during hydrothermal treatment at $180^\circ C$ of aluminium phosphate hydrogel containing triethylamine has been studied.

Цеолитоподобные фосфаты алюминия впервые получены в 80-х годах и описаны в ряде работ [1-5]. Многообразии структур, высокая термическая устойчивость алюмофосфатных молекулярных сит делают их весьма перспективными адсорбентами и катализаторами для широкого круга процессов.

Сведения о физико-химических основах синтеза нового класса микропористых алюмофосфатов в литературе ограничены. Наиболее

полно изучен как с точки зрения адсорбционных, каталитических свойств, так и условий получения фосфат алюминия, структура которого отвечает типу $AlPO_4-5$ по классификации, предложенной в [3]. Однако однозначного представления о деталях механизма формирования пористой фазы $AlPO_4-5$ пока не существует, хотя в работе [4] и высказан ряд положений, связанных с протеканием процессов на разных этапах синтеза. Как отмечалось ранее [1], $AlPO_4-5$ может кристаллизироваться в присутствии аммониевых оснований: гидроксида тетраметиламмония, трипропиламина, триэтиламина и др. На выход цеолитной фазы алюмофосфата, ход процесса его кристаллизации и топологию каркаса значительно влияют природа, концентрация, порядок смешения реагентов и их предыстория. Однако в этом направлении необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку физико-химических основ синтеза алюмофосфатных молекулярных сит.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование зависимости химического и фазового состава алюмофосфатов от условий их получения, в частности продолжительности старения реакционного алюмофосфатного геля и порядка смешения реагентов при его приготовлении.

Методика получения алюмофосфатного молекулярного сита $AlPO_4-5$ заключалась в гидротермальной кристаллизации реакционного геля в присутствии триэтиламина [6]. Гель готовился смешением гидроксида алюминия в форме псевдобемита, пептизированного соляной кислотой, концентрированной монофосфорной кислоты, воды и триэтиламина в мольном соотношении $1Al_2O_3:1P_2O_5:(40-50)H_2O:1,5TЭА$. Реакционную смесь подвергали старению, после чего загружали в автоклав и выдерживали в гидротермальных условиях при температуре $180^\circ C$ в течение 48 часов с последующей фильтрацией, промывкой водой, сушкой и прокаливанием при $t=600-650^\circ C$.

Для исследования состава полученных продуктов применяли химические методы анализа на определение содержания Al_2O_3 и P_2O_5 . Сорбционную емкость измеряли весовым методом. Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом порошковой дифрактографии на рентгеновской установке ДРОН-3.

Результаты экспериментальных исследований влияния условий получения алюмофосфатов на их химический и фазовый состав представлены в таблице, согласно которой продолжительность старения

алюмофосфатного геля с триэтиламином не оказывает заметного влияния на фазовую чистоту синтезируемого продукта. Рентгенофазовый анализ этих образцов показал, что во всех случаях образуется только фаза $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Образцы обладают высокой адсорбционной емкостью по парам воды и бензола (см. табл.). Однако в том случае, когда реакционный гель не подвергался старению (образец 1), результатом гидротермальной кристаллизации явилась смесь $\text{AlPO}_4\text{-5}$, непористого AlPO_4 со структурой тридимита и фазы, идентифицировать которую рентгенографически не удалось. Как видно из таблицы, присутствие непористой фазы в продукте привело к значительному снижению его адсорбционной емкости.

Во всех рассмотренных выше случаях алюмофосфатная смесь перед добавлением триэтиламина выдерживалась 2-15 часов. Алюмофосфатный гель для образцов 7 и 8 подвергали старению в течение 70 и 90 часов соответственно. Рентгенофазовый анализ этих образцов показал присутствие в их составе наряду с пористым $\text{AlPO}_4\text{-5}$ примеси тридимита.

При изучении влияния порядка смешения исходных реагентов на фазовую чистоту продукта гель готовился по следующей схеме: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{ТЭА} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ старение. Рентгенофазовый анализ продукта показал наряду с пористой фазой $\text{AlPO}_4\text{-5}$ значительную примесь тридимита, что привело к заметному снижению адсорбционной емкости. Таким образом, порядок смешения исходных реагентов и продолжительность старения геля оказывают существенное влияние на формирование пористой структуры алюмофосфата и его фазовый состав.

Химический анализ алюмофосфатов, синтезированных в системе $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-HCl-H}_3\text{PO}_4\text{-ТЭА}$, показал, что содержание фосфора в образцах во многих случаях меньше 1 моля на 1 моль Al_2O_3 , что было отмечено и ранее [7]. Соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 \neq 1$ характерно не только для $\text{AlPO}_4\text{-5}$, но и для других алюмофосфатных структур на основе фосфата алюминия, как, например, $\text{AlPO}_4\text{-18}$. Авторы [7] высказали мнение в пользу непримесной природы избыточного Al_2O_3 в синтезированных образцах, в то время как в работах [2,6] указано на то, что алюминий является примесным. Последнее предположение, очевидно, не имеет оснований, поскольку, исходя из сущности гидролитических реакций и олимеризационных процессов, на стадии приготовления аминоалюмофосфатного реакционного геля с последующей его гидро-

Влияние условий приготовления геля на состав продуктов кристаллизации

Условия приготовления реакционного геля		Результаты исследований продуктов кристаллизации			
		Мольное соотношение $Al_2O_3:P_2O_5$	Статистическая адсорбционная емкость, см ³ /г	Фазовый состав	
Порядок смешения реагентов	Продолжительность выдержки смеси $Al(OH)_3 + H_2PO_4$, ч	Продолжительность старения геля, сут.	по H_2O	по C_6H_6	
1. $Al(OH)_3 +$	2	0	0,042	0,078	Тридимит + $AlPO_4-5$ + неидентифицированная фаза $AlPO_4-5$
2. $HCl + H_2O +$	15	2	0,130	0,271	
3. $H_2PO_4 + ТЭА$	15	4	0,148	0,231	
4.	15	6	0,197	0,248	$AlPO_4-5$
5.	15	8	0,188	0,242	$AlPO_4-5$
6.	15	20	0,177	0,240	$AlPO_4-5$
7.	70	23	0,179	0,225	$AlPO_4-5$ + тридимит
8.	90	23	0,164	0,215	$AlPO_4-5$ + тридимит
9. $Al(OH)_3 + HCl +$ $H_2O + ТЭА + H_8PO_4$	-	4	0,083	0,144	тридимит $AlPO_4-5$ + тридимит

термальной обработкой гидроксид или оксид алюминия не может существовать в виде отдельной фазы в продуктах кристаллизации. Некоторые различия в химическом составе синтезированных алюмофосфатов в зависимости от условий приготовления и старения реакционной смеси, по-видимому, являются следствием влияния кинетических факторов на процесс образования $AlPO_4$ -5. Известно [5], что образование зародышей кристаллической фазы определяется целым рядом параметров, таких как условия приготовления реакционных смесей, их состояние и структура, размер катионов, состав солевой среды. При этом необходимо учитывать и продолжительность старения гелей, в результате которого протекают процессы растворения $Al(OH)_3$ в H_3PO_4 , образования и распада центров конденсации разнообразных зародышей. Исходя из этого можно полагать, что фаза в виде тридимитоподобного $AlPO_4$ в продуктах кристаллизации появляется вследствие наличия в жидкой фазе растворимых гидрофосфатов алюминия, состав и количество которых зависят от продолжительности взаимодействия гидроксида алюминия с H_3PO_4 . При нагревании такого геля в результате отрицательной растворимости среднего фосфата алюминия в растворах H_3PO_4 в первую очередь уже при $150-160^\circ C$ кристаллизуется непористый $AlPO_4$, в то время как цеолитоподобный $AlPO_4$ -5 появляется только при $180^\circ C$ в течение 12-48 часов. Этот факт свидетельствует о совершенно различных механизмах образования пористых и непористых фосфатов алюминия при их гидротермальном синтезе.

Модель механизма формирования $AlPO_4$ -5, рассмотренная в работе [4], предполагает наличие в жидкой фазе полимера в виде полифосфата алюминия, являющегося источником формирования мономерных комплексных алюмофосфатных ионов. Однако, очевидно, правильнее исходить из полимерных соединений гидроксоалюмофосфатов, составляющих основу цеолитообразующих гелей. Согласно [8], в растворах с $pH > 6,0$ ионы Al^{3+} не играют практически никакой роли, теряют свое значение и полимерные ионы, а наибольшей устойчивостью в этих условиях отличаются анионы $Al(OH)_4^-$ или простейшие продукты их дегидратации, такие как AlO_2^- . Стабильные в щелочной среде ионы $Al(OH)_4^-$ имеют тетраэдрическую конфигурацию и в сочетании с фосфатными анионами образуют тетраэдры - основные фрагменты каркаса молекулярных сит. Полагая, что зародышеобразование алюмофосфатов цеолитного типа может происходить и в твер-

дой фазе по механизму "ориентированного наращивания", т.е. в алюмофосфатных гелях, формирование которых происходит только при $Al_2O_3/P_2O_5 > 1$, как установлено в работе [9], то тогда вполне объяснимо образование кристаллической фазы $AlPO_4-5$, в которой мольное соотношение $Al_2O_3/P_2O_5 > 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson S.T., Loc B.M., Messina C.A., Cannan T.R. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids.//J. Amer. Chem. Soc..1982, V.104, N4. -P.1146-1147.
2. Wilson S.T., Loc B.M., Messina C.A., Flanigen E.M. Synthesis of $AlPO_4$ molecular sieves.//Proc. 6th Intern. Zeol. Conf., Reno, 1983, -P.97-109.
3. Flanigen E.M., Loc B.M., Patton R.L., Wilson S.T. Aluminophosphate molecular sieves and Periodic Table.//Proc. 7th Intern. Zeol. Conf., 1986, -P.103-112.
4. Рахев И. Синтез микропористых кристаллических фосфатов алюминия. Дис. ... канд. хим. наук. -М., 1991.
5. Дворецков Г.А., Кузнецова Е.Н., Фролов Н.Г. Пористая структура алюмофосфатного молекулярного сита.//Коллоидный журнал-1986, Т.58, N3. -С.542.
6. Pat. N 4.310.440.(USA) -1982, Jan.12.
7. Васильева Е.А., Жданов С.П., Зиновьев С.Ю. Синтез и адсорбционные свойства цеолитоподобных алюмофосфатов.//Известия АН СССР. -1989, N11. -С.2409-2414.
8. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов.-М.: Мир, 1985.
9. Гребенько Н.В. Исследование и разработка способов получения пористых фосфатов алюминия с заданными свойствами. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Минск, 1978.