

На основе проведенных исследований разработано задание на проектирование и выполнен рабочий проект цеха кормового монокальцийфосфата. Технология очистки кислоты и получения монокальцийфосфата принята к внедрению на Гомельском химическом заводе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кармышов В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производство и применение кормовых фосфатов. М.: Химия, 1987. – 272 с.
2. Зайцев В.А. и др. Обесфторивание фосфорной кислоты методом осаждения // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М.: 1973. – Вып. 73. – С. 10-13.
3. Бантов Д.В. и др. Изучение процесса обесфторивания фосфорной кислоты паровоздушной смесью и паром // Труды НИУИФ. Исследования в области производства кормовых, пищевых и технических фосфатов. М.: 1981. – Вып. 238. – С. 136-142.
4. Борисов В.М. и др. Обесфторивание ЭФК // Хим. пром., М.: 1983. – № 1. – С. 25-28.
5. Использование ЭФК в производстве пищевых и кормовых фосфатов. М.: НИИТЭХим, 1979. – 38 с.
6. Власов П.П., Гуллер Б.Д., Зинюк Р.Ю. Растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентрации 27-48% P_2O_5 при температурах 90-110° С // Межвуз. сб. научн. тр. „Технология минеральных удобрений“. Л.: ЛТИ, 1979. – С. 49-55.
7. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. – 464 с.

УДК 541.183.6

Л. С. Ещенко, профессор

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

The questions of the synthesis of phosphorus - containing porous materials, properties and using was studied. Peculiarities of the porous framework and globule alumino- and aluminosilikaphosphates was show.

На пороге 21 века, когда остро встал вопрос решения ряда технологических и экологических проблем, создание эффективных процессов и материалов для защиты биосферы приобретает особую роль. В настоящее время известен ряд технологических решений, направ-

ленных на очистку газообразных выбросов, сточных вод, разделение газовых смесей с помощью специальных пористых материалов – мембран, цеолитов, углей, оксидов и т.д. Многие из этих соединений являются также активными катализаторами, благодаря которым возможно осуществление ряда технологических процессов, связанных как с получением целевых продуктов, так и очисткой газовых смесей.

С развитием отраслей промышленности, мероприятий по охране окружающей среды повышается спрос на пористые материалы и требование к ним. Поэтому во всем мире интенсивно проводится поиск и разработка новых типов сорбентов, молекулярных сит, катализаторов, наполнителей, отвечающих современному уровню науки и техники.

Учитывая уникальные свойства фосфора и его производных, на кафедре ТНВ и ОХТ БГТУ разработаны новые рентгеноаморфные и кристаллические пористые фосфатные материалы, которые выгодно отличаются от многих известных химической и термической устойчивостью, разнообразием составов и структур, химически активной поверхностью. Исходя из способов их получения, выделены три группы фосфатных материалов:

1) фосфорсодержащие цеолиты, получаемые модифицированием каркасных алюмосиликатов;

2) пористые каркасные алюмо- и алюмосиликофосфаты цеолитного типа, получаемые методом гидротермального синтеза в присутствии структурообразующих реагентов, в основном, третичных и четвертичных аминов;

3) ксерогели фосфатов металлов, образующиеся по схеме:

раствор – золь – гель – ксерогель.

Несмотря на структурные и химические различия данных соединений, все они проявляют адсорбционные, каталитические, ионообменные свойства и могут широко применяться для многих целей. Вместе с тем пористые фосфатные материалы каждой группы характеризуются рядом структурных и физико-химических особенностей.

Алюмосиликатные цеолиты, модифицированные фосфором

Замечательные свойства цеолитов были известны давно. Однако первые серьезные попытки использовать их на практике были сделаны только после того, как удалось осуществить синтез порошкообразных цеолитов. В настоящее время получены свыше 150 синтетических алюмосиликатных цеолитов.

Согласно [1], цеолиты являются кристаллическими водными алюмосиликатами, содержащими в качестве катионов элементы I и II

групп периодической системы. Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, состав которых представляют следующей эмпирической формулой $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n – валентность катиона, $x \geq 2,0$.

Традиционной областью применения цеолитов является производство катализаторов, очистка газов от примесей, осушка газов и жидкостей и т. п. Наличие адсорбционных, ионообменных, каталитических, молекулярно-ситовых свойств у цеолитов, их экологическая безопасность с точки зрения химического состава позволили разработать на основе данных соединений ряд биологически активных добавок, например типа литовит. Основным компонентом биологических добавок является цеолит, выполняющий роль иммуномодулятора.

Способность природных цеолитов обменивать катионы впервые обнаружена более 100 лет назад. Катионы в цеолитах распределены в пределах того же внутрикристаллического пространства пор, что и цеолитовая вода. Поскольку поры цеолитового каркаса между собой связаны в открытую систему, катионы, подобно молекулам воды, могут обладать определенной подвижностью. Однако в отличие от воды, подвижность катионов ограничена и их нельзя удалить из кристалла, если только не прибегать к катионному обмену, который подчиняется принципу электрохимической эквивалентности, так как этого требуют условия нейтрализации отрицательного заряда анионного каркаса. Поскольку ионный обмен на цеолитах протекает достаточно легко, их сразу же стали изучать с точки зрения возможности использования для смягчения воды. Однако кристаллические цеолиты не нашли широкого применения в промышленной водоподготовке. Но, вместе с тем, в мировой практике в 70-80-х годах начало осуществляться использование цеолитов как компонентов синтетических моющих средств (СМС). Цеолиты в составе СМС предназначены, главным образом, для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и устранения жесткости. В этом случае они выполняют функцию фосфатов, в частности, триполифосфата натрия, доля которого в СМС составляет до 40%.

Наличие фосфатов в моющих средствах представляет большую опасность для окружающей среды; фосфорсодержащие сточные воды обогащают водоемы питательной средой, что резко ускоряет процесс эвтрофикации. Это явление особенно наблюдается в промышленно развитых странах, отличающихся высоким уровнем потребления моющих, чистящих и прочих средств бытовой химии. В связи с этим в ряде стран были приняты законодательные меры по ограничению

фосфатов в СМС. Первые законы по ограничению фосфатов в СМС были приняты в США и Японии, затем в странах Западной Европы.

Возникшая проблема эуторфикации водоемов стимулировала интенсивные поиски заменителей фосфатов. В результате проведенных в этом направлении работ было установлено, что цеолит NaA способен поглощать Ca^{2+} и умягчать жесткую воду не менее эффективно, чем фосфаты. В течение ряда лет проводились систематические исследования поведения цеолита А в природных водах и в почве. Экспериментально доказано, что цеолит, близкий по химическому составу к природным глинам, не токсичен для водорослей и водных беспозвоночных, не вызывает цветения воды при очистке сточных вод; он эффективно удаляется активным илом и ассоциируется с ним, не оказывая отрицательного действия на процессы, протекающие в иле. Установлено, что удаление цеолита из загрязненной воды путем первичной и вторичной обработки в отстойниках составляет соответственно > 60% и ~ 100%. В водных экологических системах с очень высоким содержанием цеолита (~ 250 мг/л) не обнаружено токсического действия по отношению к главным организмам – водорослям, бактериям, моллюскам и рыбам. Применение цеолитов в течение 2-3 лет не вызывает образования инкрустаций или осадков в сточной канализации.

Японскими учеными исследовано поведение цеолита NaA в растворах СМС и показано, что он не образует отложений на нейлоновых и хлопчатобумажных тканях, коагулируя с частицами грязи и препятствуя оседанию ее на тканях. Наиболее пригоден в качестве компонента СМС цеолит с радиусом пор 0,2-0,3 мкм.

В связи с использованием цеолитов, в частности, цеолита NaA как компонента моющих средств, масштабы его производства стремительно возросли. Мировое потребление синтетических цеолитов в 1997 г., по оценкам зарубежных фирм, составило 1,9 млн. т в год, считая на сухую основу. При этом более 85% от всего потребления приходилось на цеолиты, используемые в производстве синтетических моющих средств.

Наиболее крупными производителями цеолитов в мире являются американские фирмы «Ethy Corporation», «Philadelphia Quartz Corporation», «Huber», японская «Мидзусава», западногерманские «Degussa» и «Henkel». В Западной Европе наиболее крупным поставщиком цеолитов является Германия, быстрый рост их производства ожидается в Италии. В России выпуск цеолита – компонента СМС – освоен на Ишимбайском специализированном заводе катализаторов в 1990 г., мощность производства – 10 тыс. т в год цеолита NaA.

В моющих композициях, запатентованных рядом фирм Германии, США, Японии, как правило, содержатся цеолит NaA и небольшое количество триполифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, которые дополняют друг друга, так как их комплексообразующая способность по-разному зависит от температуры моющего раствора. Кроме того, как отмечено в литературе, цеолит NaA в основном связывает ионы кальция, катионообменная способность по Mg^{2+} у него низкая. В то же время, как отмечено в [2], фосфоралюмосиликатные комплексообразователи состава $(0,5-1,1)\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0,8-2,5\text{SiO}_2) \cdot (0,05-0,8)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют высокую катионообменную способность как по Ca^{2+} , так и по Mg^{2+} .

Исходя из вышеизложенного, на кафедре ТНВ и ОХТ проводятся исследования по разработке способа получения фосфорсодержащих цеолитов путем модифицирования P_2O_5 . Модифицирование цеолитов фосфором преследует две цели: во-первых, введение фосфора в состав цеолита повышает его эффективность как ионообменника в составе синтетических моющих средств, во-вторых, увеличивает термическую устойчивость, что имеет важное значение для их использования в адсорбционных и каталитических процессах.

Модифицированию подвергали цеолиты NaA, NaY, производимые на Ишимбайском заводе катализаторов, в АО «Цеосил» (Эстония), а также синтезированные нами по известным методикам [3, 4]. Модифицирование проводили путем изотермической обработки цеолитов растворами фосфорной кислоты. Сведения о получении фосфорсодержащих цеолитов таким методом весьма ограничены, поскольку считается, что кислотная обработка разрушает их структуру. Авторы [5] отмечают, что действие кислоты на цеолит может приводить к весьма различным результатам – от полного разрушения структуры до образования водородной формы цеолита, что сопровождается dealюминированием.

Исходные цеолиты, согласно экспериментальным данным, имеют катионообменную емкость, равную 150-170 мг/г, при этом она несколько отличается для исследуемых образцов, что объясняется некоторым различием их химического состава.

Было установлено, что катионы натрия обмениваются на кальций и в меньшей степени на магний. Так, катионная способность цеолита NaA по Ca^{2+} составляет 140-160 мг/г, в то время как по Mg^{2+} – 8-10 мг/г. Известно [1], что при обмене натрия на кальций ионы кальция взаимодействуют с анионными центрами 6-членных колец с образованием ионных пар, в то время как для ионов магния эти центры, по всей видимости, недоступны.

Исследование процесса модифицирования каркасных алюмосиликатов оксидом фосфора показало, что их кристаллическая структура сохраняется в том случае, если обработка производится разбавленными растворами фосфорной кислоты в интервале температур 80-95° С. При этом образуются фосфорсодержащие цеолиты, содержание оксида фосфора в которых можно варьировать от 0,5 до 5,5%.

Обработка цеолита фосфорной кислотой приводит к удалению из его каркаса ионов алюминия, каждый из которых, вероятно, замещается на гидроксильные группы. Эти группы, образованные внутри тетраэдра, скорее всего связаны с атомами кремния и могут претерпевать конденсацию с выделением воды и образованием новых связей Si-O-Si. Кроме того, возможно образование связи Si-O-P за счет изоморфного замещения кремния на фосфор. Указанные изменения в химическом составе цеолита при сохранении кристаллической структуры влияют на его термические, сорбционные, катионообменные свойства. Согласно экспериментальным данным, катионообменная емкость цеолита NaA, содержащего фосфор, уменьшается по CaO и возрастает по MgO (табл. 1). Это может быть связано с тем, что при обработке цеолита кислотой образуется его водородная форма, в которой катионы замещены ионами H^+ , компенсирующими заряд решетки. Протекающие при этом процессы dealюминирования, а также изоморфного замещения сопровождаются образованием гидроксильных групп и связей Al-O-Si, Si-O-P. Поскольку гидроксильные группы, образующиеся как при ионном обмене Na^+ на H^+ , так и при dealюминировании, различны по своим свойствам, то это и может быть причиной различной катионообменной емкости фосфорсодержащих цеолитов по CaO и MgO. Следует отметить, что, согласно полученным данным, с ростом количества фосфора в структуре цеолита обменная емкость по CaO уменьшается, а по MgO несколько возрастает, что дает основание сделать предположение о низкой способности водорода гидроксильных групп обмениваться на ионы кальция.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, суммарная катионообменная емкость по CaO и MgO фосфорсодержащего цеолита NaA выше, чем немодифицированного. Данный факт справедлив как для ионообменной емкости, определенной при температуре 20° С, так и температуре 100° С.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что фосфорсодержащие цеолиты представляют особый интерес для использования их в качестве компонента синтетических моющих средств, что позволит производить экологически безопасные СМС за

счет исключения из их рецептур триполифосфата натрия и обеспечить тем самым более низкую себестоимость моющих средств.

Таблица 1

Катионообменная емкость цеолитов NaA

Цеолит	Катионообменная емкость, мг/г					
	по CaO		по MgO		суммарная по CaO + MgO	
	20° С	100° С	20° С	100° С	20° С	100° С
Синтезированный в лабораторных условиях	156,1	183,1	7,5	9,6	163,6	192,7
Ишимбайского завода катализаторов	166,7	188,0	8,0	10,3	172,7	198,3
Модифицированный фосфором	161,3	178,8	19,7	24,5	181,0	203,3

Характерно, что все полученные фосфорсодержащие цеолиты обладают повышенной термостабильностью по сравнению с исходными алюмосиликатами, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа. Так, разрушение структуры цеолитов типа А и Y наблюдается при 725° С и 870° С, а модифицированных фосфором – при 860° С и 940° С соответственно. Этот факт, вероятнее всего, связан с протеканием процессов dealминирования цеолитов при кислотной обработке и образованием при этом связей Si-O, Si-O-P, на разрыв которых требуется больше энергии, чем на связи Al-O [6]. Анализ экспериментальных данных позволил сделать вывод, что обработка каркасных алюмосиликатов фосфорной кислотой при заданных условиях позволяет получать фосфорсодержащие цеолиты, структура которых обладает повышенной термической устойчивостью по сравнению со структурой NaA и NaY.

Таким образом, разработанный нами способ модифицирования цеолита NaA позволяет получать пористые алюмосиликофосфатные материалы, отличающиеся по составу и свойствам от известных и представляющих интерес как компоненты моющих синтетических средств, адсорбенты, катализаторы, носители каталитически активных веществ.

Пористые каркасные фосфаты

Данные о том, что фосфат алюминия AlPO_4 является изоструктурным аналогом SiO_2 и изоэлектронным аналогом силикалита SiSiO_2 , т.е. самого высококремнистого цеолита, были использованы для синтеза новых кристаллических молекулярных сит, представляющих собой по химическому составу фосфат алюминия AlPO_4 и имеющих цеолитную структуру. Первые сообщения о синтезе таких соединений появились в патентах США в начале 80-х годов [7-10].

Известно о существовании целого класса молекулярных сит: AlPO_4 -n, MeAlPO_4 -n, где каждому номеру n отвечает определенный тип структуры. Семейство молекулярных сит AlPO_4 -n и MeAlPO_4 -n следует считать крайними членами изоморфного замещения $\text{Me}^{\text{III}}\text{P}^{\text{V}} \leftrightarrow 2\text{Si}^{\text{IV}}$. Промежуточными членами такого замещения являются алюмосиликофосфаты цеолитного типа.

С целью изучения особенностей образования и свойств алюмофосфатов цеолитного типа нами исследовано взаимодействие фосфорной кислоты с активным гидроксидом алюминия в присутствии органических оснований (R): гидроксида тетраметиламмония, ди-, триэтилоламина, триэтиламина и др. Синтез проводили в гидротермальных условиях в области температур 150-250° С при мольных отношениях реагентов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1,0-1,5)\text{R} \cdot (40-100)\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от природы органического основания, порядка смешения реагентов, состава реакционного геля и температуры получен ряд алюмофосфатов со структурами, идентичными алюмосиликатным цеолитам и не имеющими среди них аналогов. Особенностью синтеза пористых алюмофосфатов цеолитного типа является наличие ряда промежуточных метастабильных продуктов, последовательность превращения которых зависит от природы органического основания и температуры. Характерно, что формированию алюмофосфатов цеолитного типа предшествует образование кристаллических фаз с моноклинной структурой.

Введение в реакционноспособный алюмофосфатный гель кремнийсодержащих реагентов позволило получить пористые алюмосиликофосфаты (SAPO) как идентичные по структуре пористым алюмофосфатам, так и отличающиеся от них.

На основании экспериментальных данных определены условия получения крупно-, средне- и мелкопористых алюмо- и алюмосиликофосфатов, характеристика которых представлена в таблице 2.

Часть полученных молекулярных сит имеют новые структуры, которым нет аналогов среди алюмосиликатных цеолитов. Это - AlPO_4 -5, SAPO-5, SAPO-31, которые идентифицированы по данным,

опубликованным в литературе, $AlPO_4$ -? и $SAPO_4$ -? не имеют аналогов среди известных пористых каркасных соединений. Для соединений типа $SAPO$ -20, $AlPO_4$ -20, $SAPO$ -44 характерна структура, идентичная алюмосиликатным цеолитам: содалиту и шабазиту.

Таблица 2

Типы молекулярных сит и их характеристика

Соединение	Диаметр пор, нм	Адсорбционная емкость при $293^\circ K$ и $p/p_s = 0,5$ cm^3/g		Тип структуры
		по парам H_2O	по парам C_6H_6	
$AlPO_4$ -20 *	0,3	0,23	0,05	содалитоподобный
$AlPO_4$ -5	0,7-0,8	0,20	0,24	новый
$AlPO_4$ -?	-	0,27	0,21	новый
$SAPO$ -31	0,6-0,65	0,22	0,20	новый
$SAPO$ -20	0,3	0,25	0,10	содалитоподобный
$SAPO$ -5	0,7-0,8	0,30	0,19	новый
$SAPO$ -44	0,4-0,43	0,23	0,09	шабазитоподобный
$SAPO$ -?	-	0,19	0,26	новый

*) номер структуры по классификации, опубликованной в литературе [11,12].

Обсуждая особенности кристаллохимических процессов, ведущих к образованию пористых кристаллов алюмофосфатов цеолитного типа, следует отметить, что при данных условиях гидротермального синтеза глубина гидролиза и состояние алюминия в реакционном геле определяют выход и фазовую однородность цеолитоподобных структур. При наличии в алюмофосфатном органосодержащем геле плоских полимерных слоев, связь между которыми осуществляется за счет межмолекулярных связей через оксогруппы, органическое основание и молекулы воды располагаются между ними. Интенсивное протекание процессов гидролиза, дегидратации и окисления в условиях гидротермального синтеза способствует достижению системой определенного критического состояния, при котором полимерная структура распадается на отдельные молекулы. Поскольку гидротермальная обработка алюмофосфатного геля происходит в щелочной среде, то алюминий по мере углубления гидролиза приобретает тетраэдрическую конфигурацию, что значительно облегчает обра-

зование тетраэдрических группировок TO_4 ($T=Al$ или P) как основных фрагментов каркаса алюмофосфатов. Учитывая известные и экспериментальные данные, нами сделано предположение о механизме формирования алюмофосфатов цеолитного типа из алкиламмонийалюмофосфатных гелей, который представлен схемой. (Рис. 1. Схема формирования пористых каркасных алюмофосфатов в гидратированном органиофосфатном геле). Из приведенной модели вытекает, что тетраэдры PO_4 и AlO_4 соединяются общими ионами кислорода в трехмерную решетку, образуя каркасную структуру. Очевидно, размер полостей каркаса будет определяться не только размером катиона, заключенного в полость, но также количеством молекул воды, составом и строением гидрогеля.

Специфичность строения и структуры фосфатных молекулярных сит на основе фосфата алюминия обуславливает и некоторые особенности сорбции на них газов. Так, установлено, что для $AlPO_4-5$ величина адсорбции аммиака остается значительной и при температурах $150-200^\circ C$, что не характерно для алюмосиликатных цеолитов. Фосфатные молекулярные сита проявляют высокую поглощающую способность по отношению к CO_2 , NH_3 , парам H_2O , спиртов. Они химически и термически устойчивы. Микропористые структуры $AlPO_4-20$, $SAPO-20$ устойчивы до $800-850^\circ C$, крупнопористые ($AlPO_4-5$, $SAPO-5$) – до температуры $1000^\circ C$.

Для пористых каркасных алюмофосфатов характерна высокая каталитическая активность как в реакциях кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного типа, т.е. они являются универсальными катализаторами. Кроме того, они имеют более высокую селективность, чем алюмосиликатные цеолиты, что объясняется наличием на их поверхности кислотных центров меньшей силы, чем на поверхности алюмосиликатов. Эффективность их действия как катализаторов показана на ряде реакций. Так, например, максимальный выход диметилового эфира при дегидратации метилового спирта в атмосфере азота на $AlPO_4-5$ составил 88% мол. при селективности 97%.

Уникальность свойств кристаллических микропористых алюмо-, алюмо-силикофосфатов молекулярных сит делает их весьма перспективным классом соединений, для создания на их основе адсорбентов, катализаторов, носителей каталитически активных веществ для адсорбционных и адсорбционно-каталитических процессов.

Ксерогели фосфатов металлов – это новый класс пористых неорганических полимерных соединений, остов которых содержат тетраэдры PO_4 , MO_4 и функциональные OH -группы. Они не имеют

кристаллической структуры и состоят из сросшихся непористых первичных шаровидных частиц довольно однородных по размеру, т. е. представляют собой системы корпускулярного строения, в которых поры образованы промежутками между частицами. Для соединений данного типа характерны химическая и термическая стабильность, развитая удельная поверхность, составляющая 150-550 м²/г, высокий сорбционный объем (0,2-0,6 см³/г), наличие на поверхности кислотных центров, что предопределяет широкую перспективу их использования как сорбентов, катализаторов, носителей каталитически активных веществ.

Впервые сообщение о синтезе гелеобразного фосфата алюминия появилось в начале 80-х годов. Развивая исследования в этом направлении, мы впервые синтезировали ксерогели фосфатов железа, хрома, галлия, индия, усовершенствовали способ получения ксерогеля алюмофосфата, создали научные основы их получения по схеме раствор-золь-гель-ксерогель. Показано, что переходу раствора в золь в системе нитрат металла-фосфорная кислота-карбамид предшествует гидролитическая полимеризация ионов, в результате которой образуются полиядерные фосфатные комплексы металлов. Полное связывание металла и фосфора в полиядерные комплексы при разложении карбамида в нитратных металлфосфатных растворах способствует формированию глобулярных гидрогелей, которые после структурных преобразований на стадиях старения и термообработки превращаются в пористые ксерогели металлфосфатов с развитой системой пор. Отмечено, что максимально предельное соотношение P₂O₅/M₂O₃, при котором происходит золе- и гелеобразование, увеличивается в ряду фосфатов Zn-Ga-Fe-Al-Cr от 0,33 до 1,3.

Для выяснения возможности регулирования структурно-адсорбционных характеристик пористой структуры фосфатов металлов были изучены условия их модифицирования путем замены интермицеллярной жидкости на стадии золе- и гелеобразования, а также гидротермальной обработки полученных гелеобразных фосфатов металлов. Установлено, что уменьшение диэлектрической постоянной среды в водно-спиртовых системах способствует формированию более крупнопористых гелеобразных осадков, чем в водных растворах.

При гидротермальной обработке гелеобразных осадков происходит перераспределение объема пор из микропористой структуры в переходнопористую и изменение состояния первичных частиц от полимерного до монокристаллического. При этом отмытые гидрогели металлфосфатов при гидротермальном старении кристаллизуются при

более низких температурах, чем неотмытые. Высказано предположение, что зарождение центров кристаллизации может происходить не только в жидкой фазе, но и внутри глобул твердой фазы по механизму ориентированного наращивания.

Завершающей стадией, сопровождающейся формированием пористой структуры ксерогелей металлфосфатов, является термическая обработка. Начало фазовых переходов рентгеноаморфных фосфатов металлов наблюдается в интервале $750-1050^{\circ}\text{C}$ в зависимости от природы катиона. Химически прочно связанная вода выделяется вплоть до температуры кристаллизации аморфной фазы. Выделение воды и аммиака в интервале $100-450^{\circ}\text{C}$ ведет к освобождению пор и увеличению удельной поверхности металлфосфатов, максимальные сорбционные характеристики которых достигаются при $300-350^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры нагревания способствует активизации процессов спекания, заключительной стадией которых является кристаллизация, сопровождающаяся резким снижением величины удельной поверхности. Гидротермальная обработка гидрогелей повышает термическую устойчивость металлфосфатов к спеканию вследствие уменьшения содержания высокодисперсной фазы. Высказано предположение, что релаксация дефектов на поверхности фосфатов металлов, как и оксидов, с направленными ковалентными связями более затруднительна, чем релаксация в ионных структурах с ненаправленными межатомными связями.

Согласно структурно-адсорбционным данным, ксерогели оксифосфатов металлов можно отнести к мезопористым глобулярным дисперсным материалам, параметры пористой структуры и сорбционный объем которых определяются как их химическим составом, так и условиями получения. (Рис. 2. Изотермы сорбции паров бензола (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б).) Так, преобладающий радиус пор в алюмофосфатах равен 4-5 нм, после гидротермальной обработки и последующей термообработки при $500-550^{\circ}\text{C}$ он увеличивается до 6-8 нм, а основной вклад в сорбционную емкость вносят мезопоры с эффективным радиусом 3-10 нм, доля которых составляет 70-90 % масс. от суммы сорбционного объема, равного $3,5-6,5\text{ м}^3/\text{кг}$. В то же время для хромфосфатов характерна бидисперсная структура с эффективным радиусом пор 2-6 нм, сорбционным объемом $3-5\text{ м}^3/\text{кг}$.

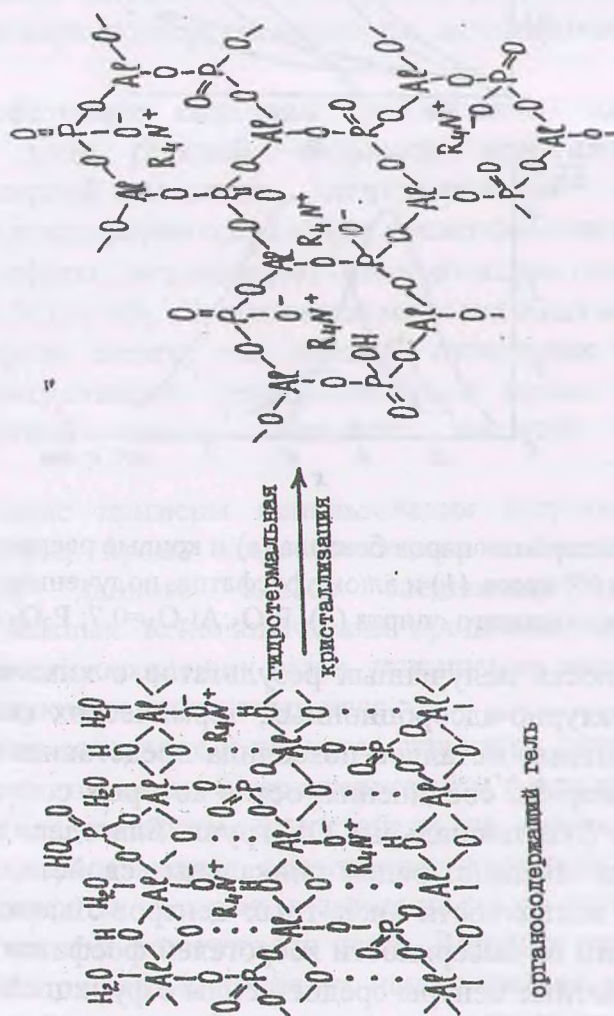


Рис. 1. Схема формирования пористых карбасных аллюмофосфатов в гидратированном органифосфатном геле

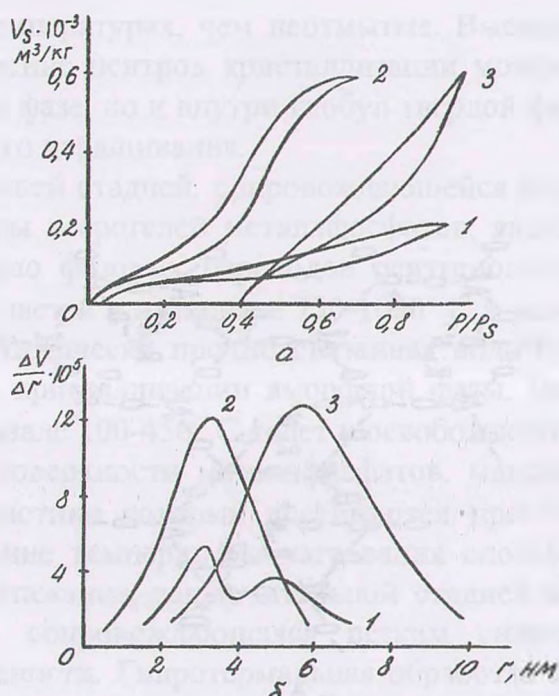


Рис.2. Изотермы сорбции паров бензола (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) хром- (1) и алюмофосфатов, полученных в водной среде (2) и в среде этилового спирта (3). $P_2O_5:Al_2O_3=0,7$; $P_2O_5:Cr_2O_3=0,97$

Совокупность полученных результатов о химическом составе, строении, структурно-адсорбционных, термических свойствах ксерогелей трехвалентных металлов позволила представить их как неорганические полимерные соединения, остов которых состоит из тетраэдров PO_4 , MO_4 и функциональных OH -групп. Благодаря такому составу и структуре они обладают рядом уникальных свойств, как, например, наличие на их поверхности кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Установлено, что на поверхности ксерогелей фосфатов металлов присутствуют кислотные центры средней силы с функцией Гаммета H_0 от +6,8 до -5,6. Показано, что кислотность ксерогелей металлфосфатов определяется, главным образом, льюисовскими кислотными центрами, обусловленными образованием на поверхности трехкоординированных атомов металла. Наиболее высокой поверхностной кислотностью в широком температурном интервале обладают алюмофосфатные ксерогели.

Ксерогели фосфатов металлов, в частности алюминия, железа, хрома, обладают высокой стационарной активностью в сочетании с

химической и термической устойчивостью в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов. Так, выход формальдегида при окислительном дегидрировании метанола достигал 78% при селективности 88%, что сравнимо с показателями процесса получения CH_2O на серебряном катализаторе. Алюмофосфаты обладают стабильной активностью в широком интервале температур в процессах орто-пара конверсии водорода, алкилировании бензола и других.

Хромфосфатные ксерогели проявляют каталитическую активность в ряде реакций, например, при термоконтактном разложении серной кислоты, дегидрировании шестичленных циклических углеводородов и орто-пара конверсии водорода.

Феррифосфаты катализируют изомеризацию α -пинена в камфен, окисление SO_2 в SO_3 . Приготовленная контактная масса на основе ксерогеля фосфата железа для очистки отходящих газов от SO_2 оказалась высокоактивной, термоустойчивой; кроме того, гранулы такой контактной массы обладают высокой механической прочностью.

Приведенные примеры использования ксерогелей фосфатов алюминия, железа, хрома как катализаторов свидетельствуют о перспективности данного класса соединений для создания промышленно важных технологических процессов, процессов каталитической очистки отходящих газов, повышения эксплуатационных свойств существующих контактных масс.

Дисперсное состояние и пористая структура ксерогелей фосфатов металлов является важной характеристикой и для других технических материалов, в частности термостойких пигментов. В этом плане особый интерес представляют окрашенные ксерогели металлов, например феррифосфаты, которые, в зависимости от состава, обладают различными оттенками коричневого цвета. Дефицит термостойких коричневых пигментов ограничивает их использование для многих целей. Результаты исследований показали, что насыщенным коричневым цветом обладают феррифосфаты с отношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,4$, независимо от способа получения.

Разработан способ получения нессирующих, термоустойчивых феррифосфатных пигментов с высокой красящей способностью и различными оттенками коричневого цвета. Как показали исследования, они могут быть использованы для производства художественных красок, лаков, бумаги, резино-технических изделий и других материалов.

В заключение следует отметить, что перечисленные выше типы пористых фосфатных материалов, а именно, фосфатные молекулярные сита, ксерогели фосфатов металлов, фосфорсодержащие цеолиты могут сыграть важную роль при создании ноосферных технологий, в защите биосферы. Способы их получения технологически просты, в качестве сырья используются распространенные реагенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
2. Современное состояние проблем замены фосфатов в моющих средствах // Сб. ЦНИИТЭХИМ. – М., 1984. – 37 с.
3. Цеолиты, их синтез, свойства и применение // Мат. II Всесоюз. совещания по цеолитам. – М., Л.: Наука, 1965. – 369 с.
4. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З., Александрова И.Л. Получение и свойства синтетических гранулированных цеолитов, не содержащих связующих веществ // Нефтехимия. Подготовка и исследование нефтехимического сырья. – М.: Химия, 1967. – С. 205-213.
5. Brech D.W., Flanigen E.M. Molecular Sieves / Society of Chemical Industry. – London, 1968. – P. 47.
6. Patent USA № 4310440, 1982.
7. Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. Aluminophosphate Molecular Sieves: a new class of microporous crystalline inorganic Solids // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – v. 104. – P. 1146-1147.
8. Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L., Wilson S.T. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table // Prog. 7th Int. Zeolite conf. – 1986. – P. 103-112.
9. Wilson S.T. Structural, Synthetic and Physicochemical Concept in Aluminophosphate-based Molecular Sieves // Innovation in Zeolite Materials Science. Proc. Int. Symp. – Belgium, 1987. – Elsevier, 1988.
10. Patent USA № 4590050, 1986.
11. Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T. Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids // J. Am. Chem. Soc., - 1984. – v.106. - № 20. – P. 6092-6093.
12. Lok B.M., Flanigen E.M. Crystalline ferroaluminophosphates // Eur. Pat/ Appl. № 131946, 1985 // Ch. Ab. 1985. – v. 102. – 187430 e.