

УДК 546.621.185

Н. В. ГРЕБЕНЬКО, Л. С. ЕЩЕНКО, В. В. ПЕЧЕВСКИЙ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОФOSФАТОВ

Синтезированы пористые алюмофосфаты: аморфный (I) и гелеобразный (II). Определена величина удельной поверхности исходных I и II, а также продуктов их термической обработки. Приведены изотермы десорбции азота и рассчитаны эквивалентные радиусы пор для синтезированных образцов.

Фосфаты алюминия широко используются в качестве катализаторов, носителей каталитически активных веществ, адсорбентов и связующих [1—3].

В работах [4—5] показано, что каталитическая активность фосфатов алюминия значительно возрастает с увеличением их удельной поверхности. Однако сведения о величинах удельной поверхности, размерах и форме пор фосфатов в литературе весьма ограничены. Поэтому исследование методов получения алюмофосфатов с развитой удельной поверхностью является важным и перспективным направлением в синтезе катализаторов различного структурного и химического строения и состава.

В настоящей работе приведены данные о синтезе пористых алюмофосфатов и изучены их некоторые физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфные и гелеобразные фосфаты алюминия были получены осаждением из растворов азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты аммиаком или мочевиной. В обоих случаях использовали смесь 1 мол растворов $Al(NO_3)_3$ и H_3PO_4 .

При нейтрализации смеси фосфорной кислоты и соли алюминия в отношении 1:1 аммиаком до значения pH 6—8 образовывались объемистые аморфные осадки, которые отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион NO_3^- .

Получение гелеобразного алюмофосфата осуществляли следующим образом: исходную смесь, состоящую из азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты в отношении 1:0,85, сначала нейтрализовали аммиаком до pH 2,2—2,3, затем раствор нагревали до 90—100°С и медленно добавляли мочевины до достижения pH, равного ~5. Полученный гелеобразный алюмофосфат выдерживали в течение 1—2 ч при 80—90°С.

Для изучения степени отмычки и природы промывающей жидкости на химический состав и величину удельной поверхности полученный гелеобразный алюмофосфат разделяли на три части: одну часть сразу высушивали (образец 1), другую — промывали изопропиловым спиртом (образец 2), третью — водой (образец 3).

Результаты химического анализа синтезированных фосфатов, высушенных до постоянной массы при температуре 70—90°С, показали, что

образцы, полученные в системе $Al(NO_3)_3 - H_3PO_4 - NH_4OH - H_2O$, содержат в своем составе до 2–3% связанного аммиака, в то время как образцы 2 и 3 практически состоят только из Al_2O_3 , P_2O_5 и H_2O . Соотношение $P_2O_5 : Al_2O_3$ в полученных образцах и их удельная поверхность приведены в таблице.

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [6].

Как видно из таблицы, при осаждении мочевиной из растворов, в которых отношение $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 > 1$, получены гелеобразные продукты с избыточным содержанием Al_2O_3 и развитой удельной поверхностью, величина которой существенно зависит от природы промывающей жидкости. Что касается осадков, полученных в системе $Al(NO_3)_3 - H_3PO_4 - NH_4OH - H_2O$, то их состав определяется многими факторами, а именно соотношением между исходными компонентами и их концентрацией, величиной pH среды, температурой и др. При соотношении $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4$ в исходной смеси, равной 1, и нейтрализации ее аммиаком происходит образование осадков переменного состава с общей формулой $(NH_4)_x Al_y (PO_4)_z \cdot nH_2O$, где x может изменяться от 0 до 1 по мере увеличения pH среды. Соотношение P_2O_5 / Al_2O_3 при этом уменьшается, что связано с образованием более основных солей.

На рис. 1 представлены термограммы синтезированных фосфатов алюминия. Первые низкотемпературные эндозффекты с минимумом около $160^\circ C$ обусловлены удалением как адсорбционной влаги, так и гидратной воды, имеющих небольшие значения энергии водородной связи. Характерно, что первый эндотермический эффект для алюмофосфата, полученного осаждением аммиаком, выражен значительно слабее, чем для образцов, осажденных мочевиной. Это связано с значительно большей сорбционной емкостью последних. Вторые эндозффекты, имеющие минимум при одинаковой температуре ($240^\circ C$), независимо от состава получаемого соединения, связаны с потерей более прочно связанной воды. В данном температурном интервале наблюдается и выделение аммиака, наличие которого характерно для образцов 4 и 5. Для образца 1, не отмытого от маточного

Влияние условий получения и термической обработки на величину удельной поверхности фосфатов алюминия

№ образца	Осадитель	pH	Промывка	$P_2O_5 : Al_2O_3$ в сухом образце	Температура прокаживания (t , $^\circ C$), удельная поверхность (S , m^2/g)											
					t , $^\circ C$	S , m^2/g	t , $^\circ C$	S , m^2/g	t , $^\circ C$	S , m^2/g	t , $^\circ C$	S , m^2/g	t , $^\circ C$	S , m^2/g		
1	Мочевина	5	Без промывки	0,84:1	100	0,7	250	303	400	323	500	428	800	378	1060	4,5
2		5			250	283	400	331	500	392	650	441	800	369	1060	4,0
3	Аммиак	5	Изопропиловый спирт	0,82:1	100	249	250	273	400	276	500	282	800	275	1060	0,9
4		6	Вода		100	114	250	417	400	128	650	427	800	123	1060	53
5		8	Вода		100	116	250	418	400	141	650	135	800	118	1060	66,1

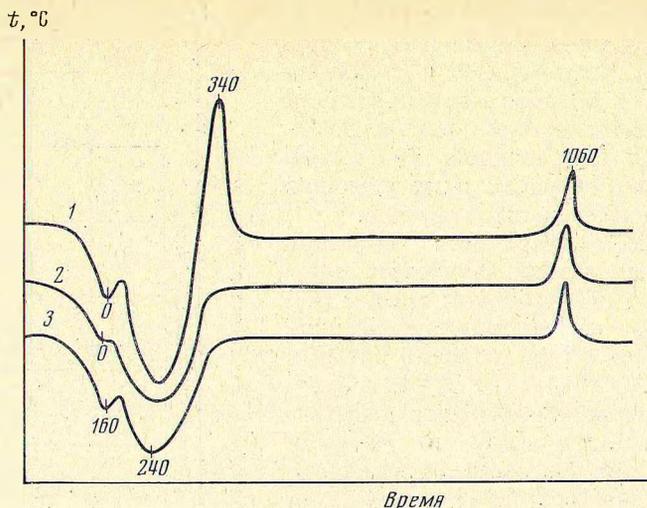


Рис. 1. Термограммы фосфатов алюминия. 1 — для образца 1; 2 — для образцов 4 и 5; 3 — для образца 3

раствора, на термограмме зафиксирован также экзотермический эффект с максимумом при 340°C , обусловленный термическим разложением азотнокислого аммония, происходящим в данном температурном интервале с выделением тепла [7].

Можно полагать, что при дегидратации исходных алюмофосфатов образуется не механическая смесь продуктов реакции, а твердая фаза переменного состава, не распадающаяся на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют даже небольшие количества воды, координированной ионами металла. После полного обезвоживания, наступающего,

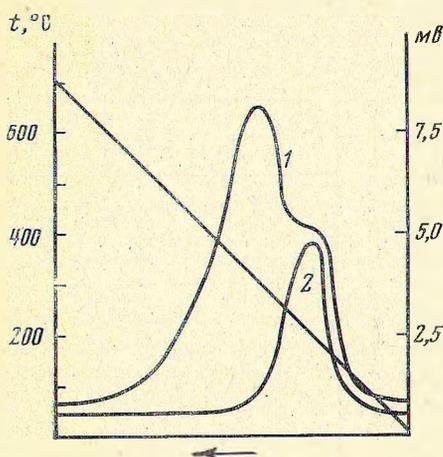


Рис. 2. Термохроматограммы фосфатов алюминия. 1 — для образца 1; 2 — для образца 5

по-видимому, при нагревании образцов выше 1000°C , происходит кристаллизация среднего фосфата алюминия и выделение свободной Al_2O_3 . Кристаллизация AlPO_4 фиксируется на термограммах соответствующим экзоэффектом при 1060°C . Все осадки, прокаленные до температуры кристаллизации, рентгеноаморфны, а после температуры 1060°C на рентгенограммах видны линии средней соли, изоструктурной тридимиту. Окись алюминия в этих условиях, вероятно, не закристаллизована и избыток ее не может быть обнаружен рентгенографически в присутствии хорошо закристаллизованной фазы. Подобное явление отмечено также при изучении основных молибдатов и гидроксвольфраматов алюминия [8].

Результаты исследования влияния температуры прокаливания на величину поверхности продуктов разложения показали, что ее максимум достигается для гелеобразных фосфатов алюминия после их температурной обработки при 650°C , в то время как для образцов, полученных осаждением аммиаком, после их термообработки в интервале $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ (см. таблицу).

Для объяснения этого различия были сняты термохроматограммы для образцов 3 и 5 (рис. 2) по методике [9]. Термохроматограмма 1 отличает-

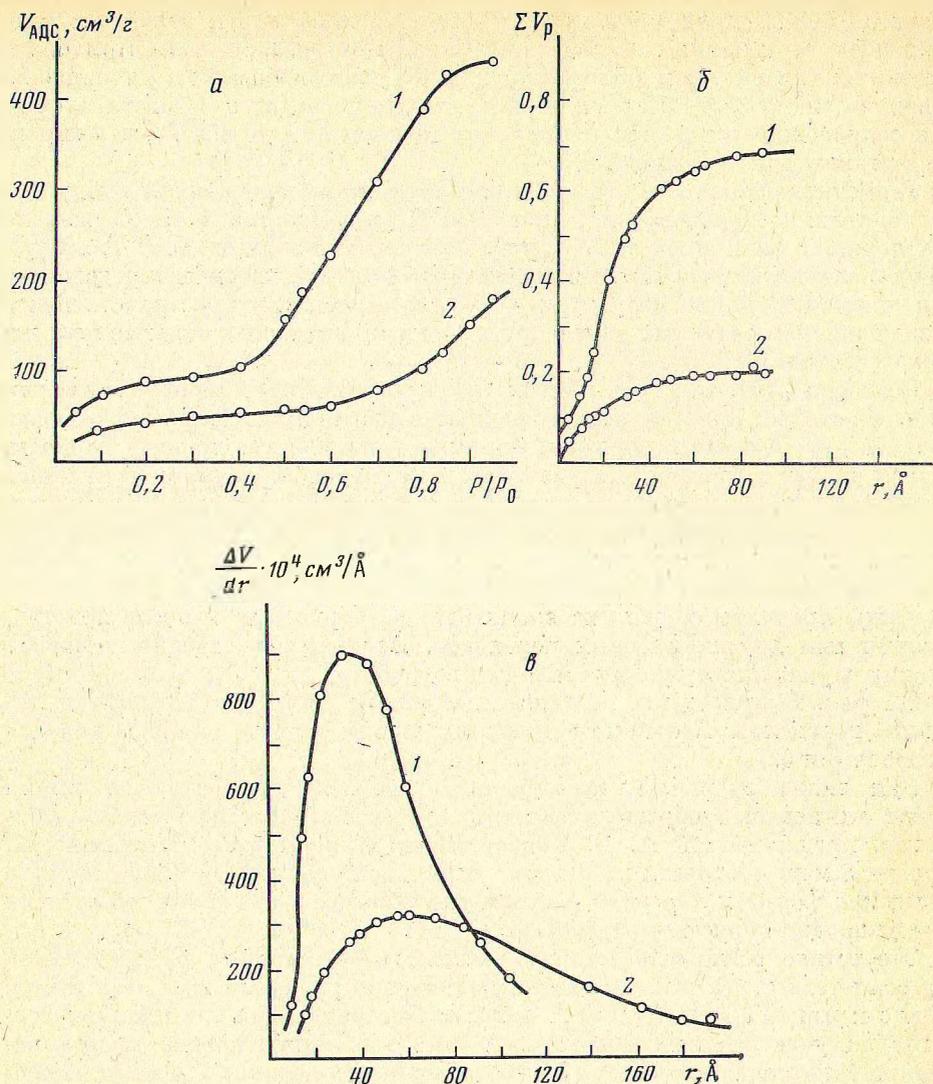


Рис. 3. Изотермы десорбции азота (а), структурная кривая (б), кривая распределения объема пор по эффективным радиусам (в) фосфатов алюминия. 1 — для образца 3; 2 — для образца 5

ся от термохроматограммы 2 наличием в области $350\text{--}650^\circ \text{C}$ второго пика, обусловленного, по-видимому, выделением продуктов разложения мочевины, сорбируемых на поверхности. На термограмме данного образца ввиду меньшей чувствительности метода данный процесс не отмечен.

Как видно из таблицы, для образцов 4, 5 значения максимальной поверхности очень близки, в то время как для образцов 1, 2, 3 значительно различаются. Наблюдаемые различия в данном случае связаны с протеканием отличных физико-химических процессов при промывке алюмофосфата изопропиловым спиртом и водой. При промывке гелеобразных осадков водой возможно их частичное разрушение и растворение, в то время как применение изопропилового спирта приводит к замене интермицеллярной жидкости и получению алкогелей. Известно, что при высущивании гидрогеля и алкогеля последний обладает большей сорбционной емкостью и удельной поверхностью.

Как видно из экспериментальных данных для образца 1, при повышении температуры прокаливания наблюдается резкое увеличение поверх-

ности до $420 \text{ м}^2/\text{г}$, что объясняется освобождением пор и поверхности за счет полного удаления газообразных продуктов разложения. При более высоких температурах, вплоть до 1000°C , идет небольшое уменьшение поверхности до $350\text{--}375 \text{ м}^2/\text{г}$. Кристаллизация среднего фосфата алюминия сопровождается резким снижением поверхности до $1 \text{ м}^2/\text{г}$, что характерно также для образцов 2 и 3.

В противоположность образцам 1, 2, 3 величина поверхности продуктов прокаливания образцов 4 и 5 при 1050°C уменьшается в 1,5–2 раза по сравнению с величиной поверхности исходных фосфатов (см. таблицу). Такое явление можно объяснить текстурой осадков, которая определяется как индивидуальная структура с соответствующим пространственным расположением связанных друг с другом частиц, включая открытые полости между частицами [10].

Согласно [10], текстуре многих гелей соответствует расположение частиц, в которых кристаллиты сохраняют свою индивидуальность, но, соединяясь друг с другом, образуют длинные цепи или трехмерные каркасы. В этом случае величина удельной поверхности равна суммарной внешней поверхности кристаллитов. При обычном осаждении тип текстуры отличается хаотическим расположением кристаллитов, которые срастаются друг с другом лишь в точках контакта. В данном случае образцы характеризуются наличием пор большого диаметра.

Такие продукты сохраняют значительную пористость и после кристаллизации или других фазовых переходов. Поверхность отдельных частиц в таких случаях доступна для молекул адсорбата.

На рис. 3 приведены изотермы десорбции азота, по которым с помощью уравнения Кельвина рассчитаны эквивалентные радиусы пор для образцов 3 и 5.

Как видно из рис. 3, исследованные образцы фосфатов алюминия имеют типичные S-образные изотермы. Согласно классификаций адсорбентов, предложенной А. В. Киселевым [11], изотермы адсорбции для образца 3 можно отнести ко второму структурному типу адсорбентов, в то время как форма и характер изотерм для образца 5 позволяет отнести их к неоднородно-пористым сорбентам.

Отсутствие резко выраженного максимума на кривых распределения пор свидетельствует о наличии как мелких пор радиусом 20 \AA , так и пор, радиус которых достигает 150 \AA и более. Адсорбция для таких алюмофосфатов на участке изотермы p/p_0 от 0,3 до 0,7 практически постоянна. Пористая структура создается за счет плотно упакованных мелкодисперсных частиц фосфата. Подтверждением этому может служить тот факт, что после прокаливания при 1060°C удельная поверхность образцов, осажденных аммиаком, составляет $50\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность для гелеобразных алюмофосфатов не превышает $1\text{--}2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Литература

1. A. Alberola, M. Blanco, J. Marinas. An guim Real. Soc. esp. fis y guim., 67, 1247 (1971).
2. В. И. Гомоний, К. Ю. Секерш. «Катализ и катализаторы», № 11, 53 (1974).
3. И. П. Рашкован и др. Ж. неорган. материалы, 2, 541 (1966).
4. Actes 2-e Congres internationale Catalyse Paris, 2567 (1960).
5. J. Marinas. Libro esp., 14, 488 (1971).
6. Н. Е. Буянова, Г. В. Гудкова, А. П. Карнаухов. Кинетика и катализ, 6, 1085 (1965).
7. Справочник азотчика. М., «Химия», 1969, т. 2.
8. М. В. Мохосоев и др. Ж. неорган. химии, 19, 966 (1974).
9. Е. З. Голосман. Канд. дисс. М., 1970.
10. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов (под ред. Б. Г. Линсена). М., «Мир», 1973.
11. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 23, 452 (1949).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
кафедра технологии неорганических веществ

Поступила в редакцию
7 июля 1975 г.