

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

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ

Ортофосфаты алюминия приобретают важное значение как сорбенты и катализаторы [1, 2]. Комплекс ценных физико-химических свойств, характерных для фосфатов алюминия, позволяет получать на их основе термически устойчивые катализаторы с высокой активностью и селективностью.

Известно, что ортофосфаты алюминия (далее для краткости мы будем называть их просто фосфатами) могут быть получены в кристаллическом состоянии (варисцит, метаварисцит) [3, 4], аморфном [5] и гелеобразном [6, 7] в зависимости от природы исходных компонентов, их соотношения и концентраций, pH среды и температуры. Способ и условия осаждения фосфатов алюминия при их синтезе определяют как химический состав и структуру, так и физико-химические свойства получаемых на их основе катализаторов и сорбентов. Кроме того, значительные изменения в структуре и свойствах фосфатных катализаторов вызывает термическая обработка, которая является обязательной стадией их приготовления.

В работе приведены результаты исследования процесса и продуктов термической обработки фосфатов алюминия, полученных в кристаллическом, аморфном и гелеобразном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллический фосфат алюминия (варисцит и метаварисцит) получали растворением $Al(OH)_3$ в H_3PO_4 с последующей кристаллизацией из раствора $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ при температуре $100^\circ C$ [4]. Метаварисцит синтезирован в виде крупнокристаллического и мелкокристаллического продукта.

Аморфные и гелеобразные фосфаты алюминия получали осаждением из растворов азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты аммиаком или мочевиной [8, 9]. В обоих случаях использовали 1M растворы $Al(NO_3)_3$ и H_3PO_4 .

Химический состав синтезированных фосфатов алюминия и величина их удельной поверхности, найденная по тепловой десорбции аргона [10], приведены ниже:

Химический состав	Структура	Удельная поверхность, m^2/g
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	Метаварисцит	16,3
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	Варисцит	13,0
$AlPO_4 \cdot 3H_2O$	Аморфный	107,0
$4AlPO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$	Гелеобразный	300,0

Термографические исследования синтезированных образцов проводили на дериватографе системы «Паулик». Для получения кривых газовыделения использовали метод дифференциальной термобарометрии [11].

Запись кривых осуществляли следующим образом: навеску образца (20–30 мг) помещали в кварцевую пробирку, которую вакуумноплотно

соединяли с системой регистрации вакуума. Постоянное разрежение в системе ($1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) поддерживалось ловушкой, наполненной цеолитом и охлаждаемой до температуры жидкого азота. Кварцевую пробирку помещали в холодную печь, температуру которой медленно повышали до 1050–1100°C. Запись кривой газовой выделения осуществляли с помощью двухкоординатного потенциометра.

Электронномикроскопическое исследование термообработанных фосфатов алюминия проводили следующим образом: на скол гранулы напыляли тонкий слой платины, затем углерода. Гранулы полностью растворяли в минеральной кислоте. Реплику промывали спиртом и эфиром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дериватограммы синтезированных фосфатов алюминия. Согласно дериватограмме, обезвоживание варисцита (рис. 1, б) происходит в одну стадию в области эндотермического эффекта с минимумом при 165°C, в то время как дегидратация метаварисцита сопровождается двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 115 и 180°C (рис. 1, а). Потеря веса образца при 115°, согласно ТГ-кривой,

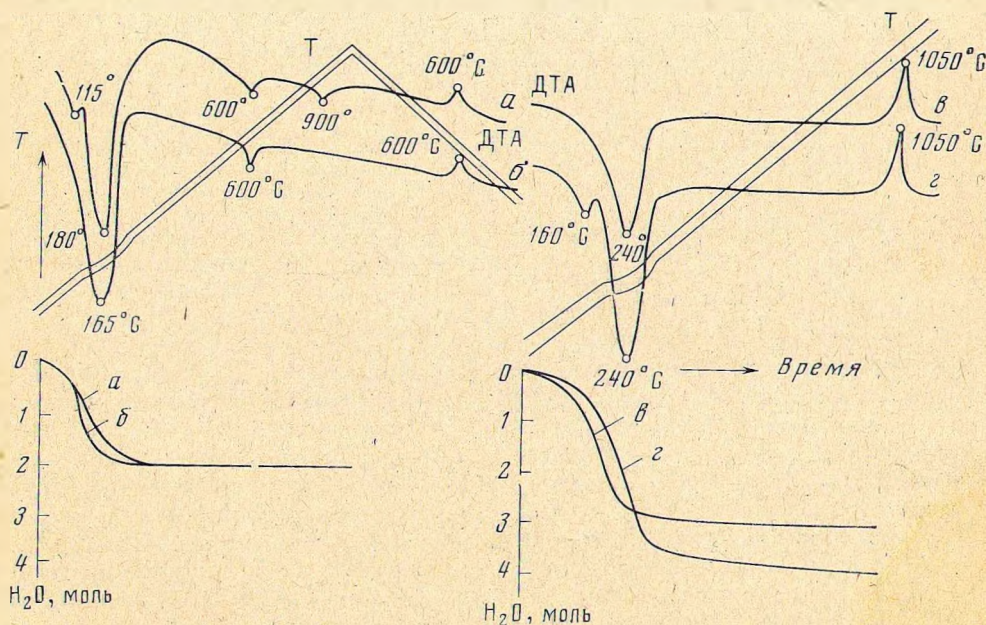


Рис. 1. Дериватограммы ортофосфатов алюминия
а — метаварисцит, б — варисцит, в — аморфный, г — гелеобразный

соответствует 0,2 моля H_2O и не связана с разрушением кристаллической структуры метаварисцита, так как рентгенограмма образца, полученного при указанной температуре, аналогична рентгенограмме исходного метаварисцита.

Рентгенофазовый анализ образцов варисцита, прокаленных вплоть до 900°, показал, что они содержат $AlPO_4$ в форме тридимита с небольшой примесью берлинита. В образцах метаварисцита, прокаленных в интервале 240–800°C, обнаружена преимущественно фаза берлинита и тридимит, который проявляется на рентгенограммах малоинтенсивными линиями ($d=4,12$; 3,97; 2,86; 1,95 Å и др.). Экзоэффект при 900°C на термограмме метаварисцита соответствует образованию кристобалита $AlPO_4$. Эффекты при 600°C на термограммах (рис. 1, а, б) являются обратимыми и отвечают полиморфному превращению безводного фосфата алюминия.

Обезвоживание аморфного и гелеобразного фосфатов алюминия происходит в более широком температурном интервале (рис. 1, в, г). Наличие экзотермических эффектов на кривых нагревания образцов обусловлено кристаллизацией безводного фосфата алюминия, который приобретает форму тридимита.

Согласно термобарометрическому анализу (рис. 2, а), газовыделение из гелеобразного фосфата алюминия протекает вплоть до температуры 1050°C. Потеря основного количества воды образцом наблюдается в интервале 80 — 340°C, что хорошо согласуется с данными ДТА. Удаление остаточных количеств воды протекает в широком температурном интервале,

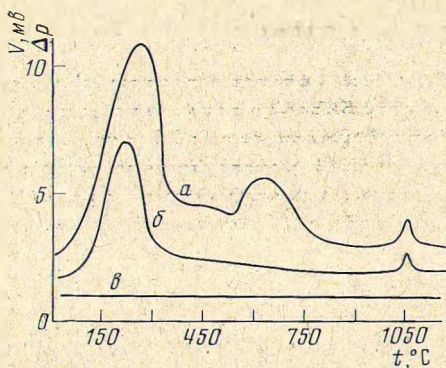


Рис. 2. Дифференциальные термобарометрические кривые газовыделения из образцов фосфата алюминия

а — гелеобразный, б — аморфный, в — нулевая линия, записанная при прогреве пустой ампулы

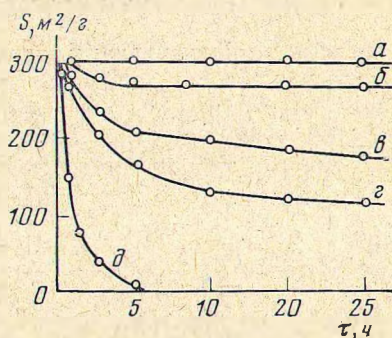


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности гелеобразного фосфата алюминия от продолжительности прокалкивания при разных температурах

а — 650, б — 850, в — 950, г — 1000, д — 1040°C

который условно можно разделить на два участка: 340—850 и 850—1050°C. Резкий пик в интервале 500 — 650°C обусловлен выделением продуктов разложения мочевины, прочно удерживаемых поверхностью фосфата алюминия. Как правило, на термобарометрических кривых образцов, тщательно отмытых от маточника водой или ацетоноводной смесью, этот пик отсутствует. В этом случае потеря веса образцом в области температур 340 — 850°C соответствует 0,10 — 0,11 моля H_2O на один моль $AlPO_4$.

Область 850 — 1050°C на термобарометрической кривой характеризуется увеличением газовыделения с максимумом при 1050°C. Этой же температуре на кривой ДТА соответствует максимум экзотермического эффекта, связанный с кристаллизацией $AlPO_4$. Поскольку соотношение $Al_2O_3 : P_2O_5$ в гелеобразном образце больше единицы (см. выше), то, очевидно, образуется и окись алюминия, которая, вероятно, плохо кристаллизуется и рентгенографически не обнаруживается. В случае термообработки аморфного фосфата алюминия состава $AlPO_4 \cdot 3H_2O$ единственной фазой после кристаллизации является $AlPO_4$ в форме тридимита.

Из сопоставления термического и термобарометрического исследований можно заключить (рис. 1, 2), что кристаллизация аморфной фазы наступает в момент выделения последних микроколичеств воды, координированной катионом. Высокая температура полного обезвоживания и, следовательно, кристаллизации безводного фосфата алюминия свидетельствует о наличии как в гелеобразном, так и аморфном фосфатах алюминия ОН-групп, химически прочно связанных с атомами алюминия.

Для кристаллических образцов температурный интервал газовыделения на ДТБ-кривых в основном соответствует температурному интервалу потери веса образцов на кривой ДТГ. Такое отличие в характере обезвожи-

вания исследуемых образцов обусловлено различным строением поверхности кристаллических и гелеобразных фосфатов алюминия.

Исследование удельной поверхности термообработанных фосфатов алюминия показало, что для кристаллических образцов до температуры 600°C эта величина практически постоянна. В случае аморфного фосфата алюминия резкое уменьшение поверхности наблюдается после кристаллизации AlPO_4 .

Поверхность гелеобразных образцов фосфата алюминия при повышении температуры до $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ возрастает. В области температур $650\text{--}850^{\circ}\text{C}$ величина поверхности практически постоянна. Увеличение газовой-

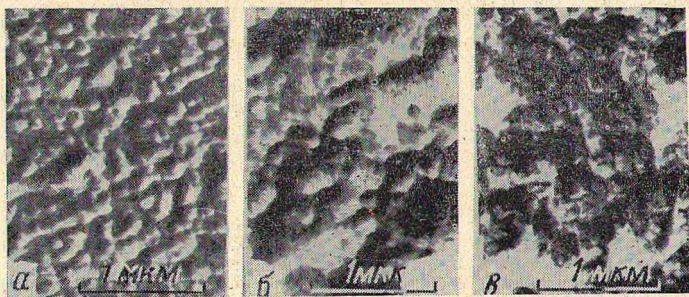


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки гелеобразного ортофосфата алюминия, прокаленного при 450°C (а) и 950°C (б) и аморфного, прокаленного при 450°C (в)

деления в области $850\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ сопровождается резким уменьшением поверхности, что вызвано спеканием и кристаллизацией безводного фосфата алюминия.

Влияние продолжительности термообработки при разных температурах на величину удельной поверхности гелеобразных фосфатов алюминия показано на рис. 3, откуда видно, что при температурах $650, 850^{\circ}\text{C}$ величина поверхности образцов практически не зависит от продолжительности прокаливания, что указывает на высокую термическую стабильность гелеобразных образцов в данном температурном интервале. Резкое изменение удельной поверхности наблюдается при высоких температурах в первые часы прокаливания (рис. 3, д).

Исследование гелеобразных образцов с помощью электронного микроскопа показало, что данные фосфаты алюминия имеют корпускулярное строение, т. е. состоят из сросшихся непористых первичных частиц шаровидной формы. Их структура, как правило, характеризуется неоднородностью. В случае одного и того же образца составляющие его частицы различаются по размерам и внутреннему строению. Так, на электронно-микроскопическом снимке образца (рис. 4, а), полученного прокаливанием гелеобразного фосфата при 450°C , видны округлые частицы размером $100\text{--}300 \text{ \AA}$. Встречаются также более крупные частицы, которые, очевидно, состоят из более мелких, агрегированных в более крупные образования.

Прокаливание образца при 950°C (рис. 4, б) существенно не меняет его структуру, хотя обнаруживаются значительно более крупные агрегаты частиц размером от 500 до 1000 \AA с резкими очертаниями. На снимке четко видна агломерация мелких глобулярных частиц в более крупные, которые напоминают грозди. Мелкие частицы при этом исчезают.

Образцы аморфного фосфата алюминия имеют частицы значительно большего размера (до $0,5\text{--}0,6 \text{ мкм}$), стереоструктура которых отличается от гелеобразных. На электронномикроскопических снимках таких образцов (рис. 4, в) обнаруживаются частицы с резкими очертаниями, и их следует считать цельными и непористыми. Это подтверждает ранее вы-

сказанное предположение [9], что поверхность данных образцов создается не за счет цилиндрических и конических пор, а в основном за счет геометрической поверхности мелких частиц.

ВЫВОДЫ

Исследован процесс и продукты термообработки синтезированных ортофосфатов алюминия: кристаллических (варисцита, метаварисцита), аморфного (состава $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и гелеобразного (состава $4\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Показана зависимость строения поверхности гелеобразных и аморфных образцов и их удельной поверхности от температуры термообработки.

Литература

1. Яп. пат. № 49—27512, 1974.
2. Alberola A., Blanco M., Marinas J. An. quim. Real. Soc. esp. fis. y quim, t. 67, 1247 (1971).
3. D'Ivoire F. V. Bull. Soc. Chim. France, t. 10, 1762 (1961).
4. Ещенко Л. С. Канд. диссертация. Минск, 1973.
5. Дудеров Г. Д., Гончарова Ю. П. В сб. «Новое в электрокерамике», вып. 7. М., изд. ВНИИЭМ, 1964, с. 174.
6. Kearby K. Actes 2-e Cong. Internat. Catalys. t. 2, Paris, 1961, p. 2567.
7. Чертов В. М., Тютюник Р. С., Неймарк И. Е. Авт. свид. № 481539, 1975.
8. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Кушель М. И. Изв. вузов, Сер. хим. и хим. технол., т. 19, 1071 (1976).
9. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорган. химии, т. 21, 2660 (1976).
10. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаузов А. П. Кинетика и катализ, т. 6, 1085 (1965).
11. Макагун В. Н. Общая и прикладная химия, вып. 5, 80 (1972).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
14 января 1977 г.