

*Печковский В. В., Ещенко Л. С., Гребенько Н. В.,  
Островский Л. К.*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ХРОМА НА ИХ АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Возможность применения фосфатов хрома в качестве катализаторов показана в ряде работ [1, 2]. Однако при создании на основе указанных соединений активных и стабильных катализаторов большое значение имеет выбор способа получения, который во многом определяет структуру и природу образующихся продуктов [3]. В литературе отсутствуют сведения об условиях получения пористых фосфатов металлов, в частности фосфатов хрома и их структурно-адсорбционных свойствах. Имеющиеся данные в основном относятся к получению и изучению кристаллических фосфатов хрома [4].

Цель настоящей работы — исследование способов получения фосфатов хрома с развитой удельной поверхностью и изучение структурно-адсорбционных свойств синтезированных продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе фосфатов хрома использовали 1M растворы азотнокислого хрома, фосфорной кислоты и осадители (водный раствор аммиака, мочевины или спирт). Синтез проводили при комнатной температуре или нагревании с добавлением осадителя до достижения заданного значения рН. При нейтрализации смеси, состоящей из раствора нитрата хрома и фосфорной кислоты в мольном отношении 1:1, раствором аммиака получены аморфные фосфаты хрома.

В случае гомогенного осаждения из раствора указанного состава мочевиной или спиртом образовывался гелеобразный продукт.

Дальнейшая обработка свежеприготовленных осадков фосфатов хрома состояла из фильтрации, промывки дистиллированной водой или спиртом до исчезновения в них нитрат-ионов с последующей сушкой при 370 К и термообработкой при заданных температурах. Фосфаты хрома получали также с применением гидротермальной обработки осадков. Для этого гидрогель фосфата хрома, осажденный мочевиной из растворов азотнокислого хрома и фосфорной кислоты, предварительно отмытый водой, помещали в тефлоновых ампулах в автоклав и выдерживали при 423–448 К в течение 10 ч, после чего сушили и прокаливали. Хром в синтезированных образцах определяли перманганатометрически, фосфор — весовым методом.

Удельную поверхность образцов измеряли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [5]. Исследование пористой структуры полученных фосфатов хрома выполнено с использованием метода сорбции паров бензола. Кривые распределения пор по радиусам рассчитаны по адсорбционным ветвям изотерм (уравнение Томсона — Кельвина с учетом поправки на толщину адсорбционного слоя, вычисленную по уравнению Уилера [6]). Все расчеты выполнены с помощью ЭВМ «Минск-22».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения фосфатов хрома и результаты их исследования представлены в таблице. В результате синтеза (см. таблицу) при заданных условиях были получены образцы, которые характеризовались одинаковым брутто-составом и различной величиной удельной поверхности. Согласно химическому анализу, как в аморфных, так и в гелеобразных фосфатах хрома молярное соотношение  $P_2O_5 : Cr_2O_3$  соответствовало 0,75 : 1,0 или, в пересчете на фосфат и окись хрома, этот состав можно представить

**Влияние условий получения и термообработки на величину удельной поверхности фосфатов хрома**

Условия получения				Величина удельной поверхности ( $m^2/g$ ) в зависимости от температуры прокалывания (K)				
образец	осадитель	последующая обработка	pH осаждения	520	620	720	870	1070
Гелеобразный	Мочевина	Отмывка, сушка, прокалка	5	7	7	6	4	2
		Отмывка, гидро-термальная обработка, сушка, прокалка	5	570	520	410	250	183
»	Спирт	Отмывка, сушка, прокалка	5	452	422	350	220	152
Аморфный	Аммиак	Отмывка, сушка, прокалка	7	120	118	115	78	43

Примечание.  $P_2O_5/Cr_2O_3$  в сухом остатке равно 0,75.

как  $CrPO_4 \cdot 0,17Cr_2O_3$ . Характерно, что образование аморфного и гелеобразного фосфатов хрома с таким избытком окиси металла наблюдается при различных значениях pH среды (см. таблицу), что было также замечено и при получении аморфных и гелеобразных фосфатов алюминия [7].

При осаждении фосфата хрома мочевиной из раствора азотнокислого хрома и фосфорной кислоты был выделен стабильный гелеобразный осадок, который, однако, в процессе сушки и дальнейшей термообработки заметно уплотнялся, что приводило к образованию непористого продукта.

Подобный факт объясняется высоким поверхностным натяжением воды, содержащейся в геле, скелет которого сильно сжимается при ее удалении [8]. Известно [9], что замена интермицеллярной воды в гидрогеле органической жидкостью приводит к образованию алкогелей, которые после высушивания обладают значительной сорбционной емкостью. Такое замещение возможно как на стадии осаждения, так и отмывки, что и было использовано в данной работе. Для этого в первом случае отмывку от нитрат-ионов осуществляли спиртом, во втором — синтез фосфата хрома проводили в среде спирта. Однако в результате промывки гидрогеля фосфата хрома спиртом были получены образцы, которые в процессе сушки и термообработки также уплотнялись и не обладали развитой удельной поверхностью, что связано, вероятно, с неполным замещением воды спиртом.

При проведении же синтеза в среде спирта образуется алкогель фосфата хрома, в котором величина поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости намного меньше, чем у воды. Поэтому (см. [9]) вследствие меньшего поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости в алкогелях при сушке скелет их стягивается меньше по сравнению с сушкой гидрогеля, что способствует образованию пористых фосфатов хрома.

Как видно из таблицы, гелеобразный фосфат хрома с развитой удельной поверхностью получен также в результате обработки гелеобразного осадка, осажденного мочевиной из водных растворов азотнокислого хрома



фосфорной кислоты в гидротермальных условиях. Такое регулирование пористой структуры неорганических соединений известно на примере получения окислов хрома [10] и объясняется фазовыми превращениями, в результате которых происходит образование кристаллической фазы и в первичных частицах возникают механические напряжения, которые, достигнув предела прочности материала, приводят к их дроблению [11].

Как видно из таблицы, способ и условия получения фосфатов хрома определяют величину удельной поверхности, которая равна  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  для аморфных образцов и  $452\text{--}570 \text{ м}^2/\text{г}$  — для гелеобразных. Наибольшей

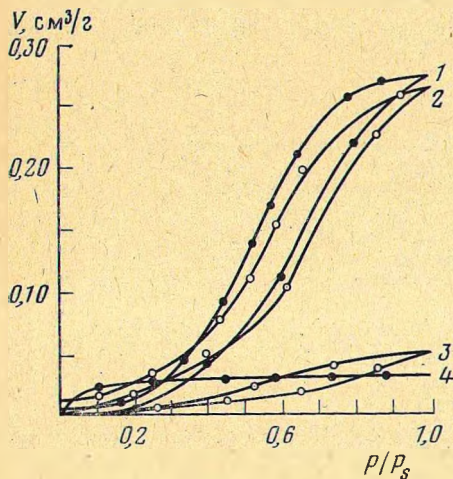


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола фосфатами хрома для образцов: гелеобразного, полученного в водной среде и подвергнутого гидротермальной обработке (1) и без нее (4); гелеобразного, полученного в среде спирта (2); аморфного (3)

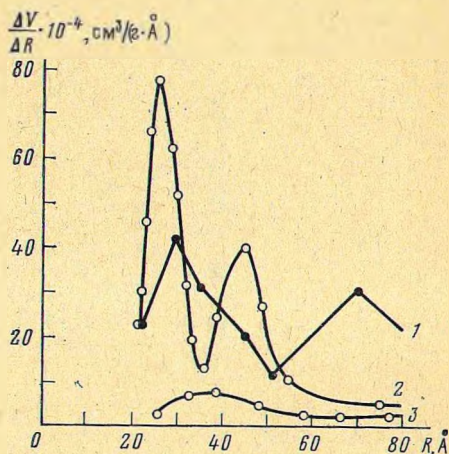


Рис. 2

Рис. 2. Кривые распределения пор по эффективным радиусам: для гелеобразного фосфата хрома, полученного в водной среде и подвергнутого гидротермальной обработке (1); для гелеобразного фосфата хрома, полученного в спирте (2); для аморфного фосфата хрома (3)

удельной поверхностью обладают фосфаты хрома, осажденные мочевиной в водной среде и обработанные в гидротермальных условиях.

Уменьшение удельной поверхности с возрастанием температуры термообработки наблюдается для всех образцов независимо от способа их получения и вызвано уплотнением осадка за счет спекания мелких частиц в более крупные агрегаты. При этом следует отметить, что для гелеобразных фосфатов хрома это явление наиболее характерно, что связано с наличием в их структуре узких пор, которые, как показано в [8], способствуют более быстрому спеканию образцов при термообработке.

Данные адсорбционных измерений для образцов фосфатов хрома, синтезированных при различных условиях и термообработанных при  $620 \text{ К}$ , приведены на рис. 1. Из полученных данных следует, что аморфный фосфат хрома можно отнести по классификации А. В. Киселева к однородно-крупнопористым сорбентам, а гелеобразные — к смешанным (образцы, полученные в среде спирта и в водной среде с последующей гидротермальной обработкой) и непористым (образец, не подвергнутый гидротермальной обработке).

Гистерезис при адсорбции паров бензола на гелеобразных фосфатах с развитой удельной поверхностью сохраняется вплоть до весьма малых относительных давлений, и бензол полностью не десорбируется даже при длительной откачке образца. Необратимость процесса адсорбции и значи-



тельная сорбция паров бензола в области высоких относительных давлений может свидетельствовать о наличии микро-, макро- и переходных пор в каркасе гелеобразного фосфата хрома. Это подтверждается и кривыми распределения пор по эффективным радиусам, приведенными на рис. 2.

Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), образцы, полученные в среде спирта, и образцы, подвергнутые гидротермальной обработке, обладают близкими сорбционными свойствами и значительно большей сорбционной способностью, чем у аморфных фосфатов хрома (кривая 3).

Отличительной особенностью гелеобразных фосфатов хрома является наличие четко выраженных максимумов на дифференциальной кривой

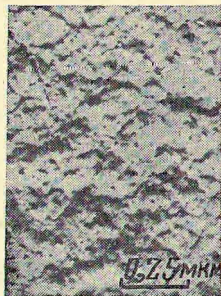


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок гелеобразного фосфата хрома, полученного в водной среде и подвергнутого последующей гидротермальной обработке

распределения объема пор по эффективным радиусам, что свидетельствует об их бидисперсной структуре.

По-видимому, гелеобразные фосфаты хрома, как и многие силикагели, алюмосиликаты, алюмогели имеют корпускулярное строение, т. е. состоят из сросшихся непористых первичных частиц шаровидной формы [12]. Согласно [12], первичные частицы (глобулы) в зависимости от способа получения геля могут быть разных размеров и упакованы с различной плотностью, а зазоры между первичными частицами представляют собой поры адсорбента, эффективными радиусами которых являются наиболее узкие места этих зазоров (горла пор).

Такую структуру ксерогелей фосфата хрома подтверждают электронно-микроскопические снимки (рис. 3), свидетельствующие о наличии связанных друг с другом глобул округлой формы.

Несмотря на одинаковый брутто-состав гелеобразного и аморфного фосфатов хрома, текстура последнего отличается от гелеобразного, по-видимому, как формой и размером частиц и пор, так и их взаимным расположением. Для аморфного фосфата хрома характерна полидисперсная структура, поскольку, как видно из рис. 2, на его дифференциальной кривой распределения объема пор по эффективным радиусам четко выраженный максимум отсутствует.

### ВЫВОДЫ

Установлено влияние способов осаждения и условий приготовления фосфатов хрома на формирование их пористой структуры. На основании адсорбционно-десорбционных характеристик и электронно-микроскопических исследований сделано предположение о корпускулярном строении гелеобразных фосфатов хрома.

### Литература

1. Скалкина Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, т. 9, 104 (1968).
2. Ciorchini M., Davini P., Marconi R., Falleni R., Tartarelli R. Ann. chim. (Ital.), t. 62, 624 (1972).
3. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск, «Наука и техника», 1971.

4. *Лавров А. В.* Автореф. канд. дис. М., 1969.
5. *Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаузов А. П.* Кинетика и катализ, т. 6, 1085 (1965).
6. Экспериментальные методы исследования катализа. Под ред. Р. Андерсона. М., «Мир», 1972.
7. *Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Кушель М. И.* Изв. высш. учебн. завед. Химия и химическая технология, т. 19, 1070 (1976).
8. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б. Г. М., «Мир», 1973.
9. *Мицюк Б. М., Высоцкий З. З., Поляков М. В.* Докл. АН СССР, т. 155, 1404 (1964).
10. *Чертов В. М., Окопная Н. Т.* Укр. хим. ж., т. 39, 842 (1973).
11. *Окопная Н. Т., Зеленцов В. И., Чертов В. М., Ляшкевич Б. Н.* В сб. «Адсорбция и адсорбенты», Киев, «Наукова думка», 1974.
12. *Масагутов Р. М.* Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М., «Химия», 1975.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила  
2 января 1980 г.