

УДК 546.76'185

Печковский В. В., Островский Л. К., Ещенко Л. С.,
Гребенько Н. В.ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА
ФОСФАТОВ ХРОМА

В [1] показано влияние способов получения фосфатов хрома на их структурно-адсорбционные свойства. При этом отмечено, что одним из способов получения пористых фосфатов хрома с различным размером пор и характером их распределения по объему является метод гидротермальной обработки, применяемый рядом авторов [2—4] для модифицирования структуры гидрогелей и ксерогелей неорганических соединений.

В настоящей работе изучено влияние условий гидротермальной обработки на формирование пористой структуры фосфатов хрома с различным мольным отношением $P_2O_5 : Cr_2O_3$.

Гидрогели фосфатов хрома получали по методике [1, 5]. Соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в исходных растворах изменяли от 0,75 до 1,5, что позволяло получать устойчивые гидрогели фосфатов хрома. Гидрогели, отмытые от ионов NO_3^- и избыточной мочевины, помещали в стальные автоклавы с тефлоновыми вкладышами и подвергали гидротермальному старению при 323—523 К в течение 3—72 ч. После гидротермального модифицирования гидрогели отжимали на фильтре, сушили при 353 К и прокаливали при 523—1020 К. Полученные таким образом ксерогели фосфатов хрома анализировали химическими и физико-химическими методами исследования [1].

Соотношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ (в молях) в гидрогелях, отмытых от NO_3^- и избытка мочевины водой или ацетоном, и в ксерогелях фосфатов хрома приведены в табл. 1. Уменьшение соотношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в гидрогелях по сравнению с соотношением $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в исходных растворах связано с протеканием гидролиза при отмывке фосфатов хрома водой, что понижает в них количество P_2O_5 , особенно в случае образцов с соотношением $P_2O_5 : Cr_2O_3 > 1$. Отмывка гидрогелей ацетоном существенно не изменяет соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в получаемых гидрогелях по сравнению с соотношением $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в исходных растворах. Из табл. 1 также следует, что после гидротермальной обработки гидрогелей фосфатов хрома происходит дальнейшее уменьшение количества P_2O_5 в образцах. Причина такого изменения количества P_2O_5 в твердой фазе обусловлена, вероятно, тем, что при гидротермальной обработке гидратная вода, взаимодействуя с поверхностью фосфата хрома, приводит к его гидролизу и выделению фосфорной кислоты, которая нейтрализуется продуктами разложения мочевины с образованием фосфатов аммония. При этом в процессе гидротермальной обработки образцов их объем уменьшается, протекают процессы растворения и переосаждения фосфатов хрома с укрупнением их частиц. Для образцов с соотношением $P_2O_5 : Cr_2O_3 > 1$ вследствие их лучшей растворимости указанные процессы протекают более интенсивно.

Подобное перераспределение вещества за счет растворения малых глобул и роста более крупных приводит к формированию крупнопористой текстуры, что подтверждается изотермами сорбции и десорбции бензола, указывающими на сдвиг капиллярно-конденсационной части изотерм в сторону больших относительных давлений (рис. 1, а) и характером изменения распределения пор по эффективным радиусам для ксерогеля фосфата хрома с отношением $P_2O_5 : Cr_2O_3 = 1,37$ (рис. 1, б). Так, при увеличении отношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в гидрогеле фосфата хрома до 1,45 удельная поверхность ксерогеля уменьшается в 2,5 раза, в то время как сорбционный объем возрастает на 30%.

Условия синтеза и результаты исследования образцов фосфатов хрома (температура гидротермальной обработки 423 К, продолжительность обработки — 3 ч)

Образец *	P ₂ O ₅ : Cr ₂ O ₃ ***				S _{уд} · 10 ⁶ , см ² /г	V _с , см ³ /г	R _{эф} , Å
	I	II	III	IV			
1	0,75	0,73	0,75	0,72	2,80	0,15	17; 25
2	1,00	0,98	1,00	0,96	3,00	0,18	15; 23
3	1,50	1,45	1,50	1,37	1,20	0,24	37
4 **	1,00	0,98	1,00	0,98	0,1	0,03	—

* Для всех образцов параметры пористой структуры определены после сушки при 383 К и последующей термообработки при 623 К.

** Образец 4 получен из гидрогеля, не подвергнутого гидротермальной обработке.

*** Соотношение P₂O₅ : Cr₂O₃ в реакционной смеси — I; в гидрогеле после отмывки водой — II; в гидрогеле после отмывки ацетоном — III; в ксерогеле — IV.

Таблица 2

Влияние гидротермальной обработки гидрогеля и температуры прокалывания ксерогеля фосфата хрома (P₂O₅ : Cr₂O₃ = 0,96) на величину его удельной поверхности S_{уд}

τ _{обр} ч	S _{уд} · 10 ⁶ , см ² /г									
	323 *		373		423		473		523	
	523	1023	523	1023	523	1023	523	1023	523	1023
3	0,02	0,01	0,10	0,01	3,60	0,60	4,90	0,90	5,10	1,70
6	0,03	0,01	0,12	0,01	5,20	0,75	5,60	0,95	3,40	1,55
10	0,04	0,01	3,95	0,10	6,10	0,80	4,90	1,10	2,60	1,35
24	0,06	0,02	4,90	0,60	5,70	0,90	4,10	1,20	2,50	1,30
48	0,08	0,03	4,40	0,90	4,85	1,00	4,00	1,35	2,40	1,25
72	0,12	0,05	3,90	1,00	3,80	1,10	3,20	1,40	2,25	1,20

* Числитель — температура гидротермальной обработки; знаменатель — температура прокалывания ксерогеля, К.

Результаты измерения величины удельной поверхности образцов ксерогелей фосфатов хрома, полученных после гидротермальной обработки гидрогелей в интервале 323—523 К в течение 3—72 ч с последующей термообработкой, показаны в табл. 2. Для ксерогелей фосфата хрома характерно изменение величины удельной поверхности как от температуры гидротермальной обработки, так и ее продолжительности. Повышение температуры гидротермальной обработки гидрогелей фосфатов хрома в течение первых 3 ч способствует возрастанию величины удельной поверхности ксерогелей (табл. 2). С увеличением длительности и температуры гидротермального модифицирования гидрогелей S_{уд} ксерогелей возрастает и проходит через максимум, после чего непрерывно уменьшается. Такие изменения величины S_{уд} ксерогелей фосфатов хрома можно объяснить следующим образом: при гидротермальной обработке в начальный период наиболее интенсивно протекают реакции гидролиза и дегидратации, обуславливающие тем самым диспергирование частичек и увеличение вследствие этого удельной поверхности фосфата хрома. Такое дробление частичек в результате расклинивающего действия воды (эффект Ребиндера) происходит и при гидротермальном активировании гидроксида хрома [6].

Протекание процессов растворения и переоконденсации мелких частичек гидрогеля, скорость которых возрастает с увеличением продолжительности и температуры гидротермальной обработки, сопровождается сокращением объема микро- и переходных пор, формированием макротекстуры, в результате чего удельная поверхность ксерогелей уменьшается. С повышением температуры гидротермальной обработки наряду с процессом растворения мелких частиц фосфата хрома наблюдается, как в случае гидротермального модифицирования многих других адсорбентов и катализаторов [7], растворение частиц более крупных размеров, что существенно

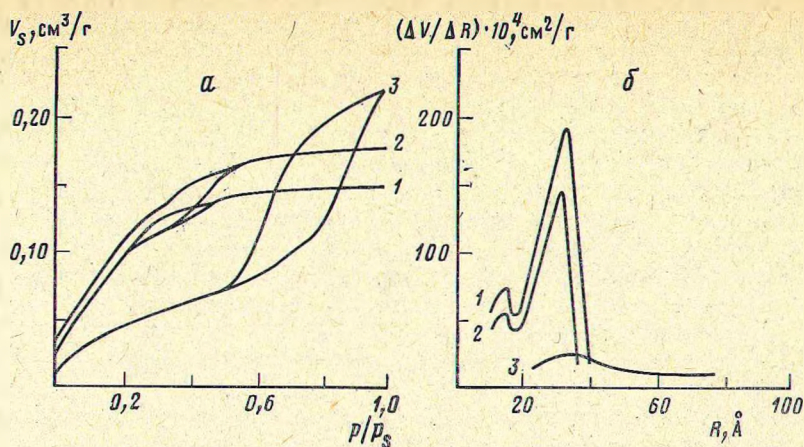


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола (а) и кривые распределения объема пор по радиусам (б) образцов фосфатов хрома с отношением $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в сухом остатке: 0,72 (1), 0,96 (2), 1,37 (3) (температура обработки ксерогелей 623 К)

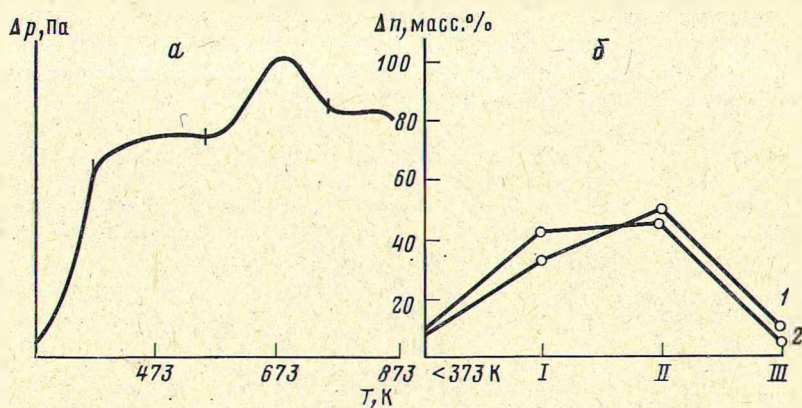


Рис. 2. Дифференциальная термобарометрическая кривая термодесорбции бутиламина (а) и кривые распределения кислотных центров (б) для фосфатов хрома после термообработки при 823 К и $p=1,33-5,32$ Па. Соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в сухом остатке: 0,96 (1), 1,37 (2) (I — слабые, II — средние и III — сильные кислотные центры; Δn , масс. % — потери бутиламина при термодесорбции)

уменьшает величину удельной поверхности фосфатов хрома (табл. 2). Так, гидротермальная обработка гидрогеля при 523 К в течение 24 ч уменьшает $S_{уд}$ до $2,5 \cdot 10^6$ cm^2/g по сравнению с $5,7 \cdot 10^6$ cm^2/g при 423 К (табл. 2).

Результаты термической обработки гидрогелей фосфата хрома после их гидротермального модифицирования соответствуют общим представлениям о механизме спекания пористых тел таких, как, например, алюмосиликагели, скелет которых состоит из шаровидных пористых частичек, т. е. имеет корпускулярное строение.

Из табл. 2 следует, что фосфаты хрома, полученные гидротермальной обработкой гидрогеля фосфата хрома при 373, 423 К в течение 72 ч, наиболее подвержены явлениям термического старения. Общим для всех пористых фосфатов хрома, независимо от их состава и условий гидротермальной обработки, является значительное сокращение удельной поверхности при прокаливании за счет срастания частиц в местах их контакта друг с другом.

Известно [3], что адсорбционные и каталитические свойства пористых тел зависят не только от их структуры, характеризующейся величиной $S_{уд}$, размером пор и характером их распределения по объему, но и от химических свойств их поверхности. На рис. 2 представлены результаты, позволяющие оценить распределение кислотных центров по силе для ксе-

рогелей фосфата хрома. Кислотные свойства образцов определяли методом сорбции паров бутиламина с использованием вакуумной установки с кварцевыми весами Мак-Бена — Бакра. Термодесорбцию образца фиксировали с помощью двухкоординатного потенциометра и катетометра. Методика определения кислотности заключалась в следующем: предварительно термообработанные образцы фосфатов хрома помещали в чашечку кварцевых пружинных весов и прокачивали в вакууме при 823 К до постоянного веса, после чего при комнатной температуре осуществлялась сорбция паров бутиламина. После удаления физически адсорбированного бутиламина при ≤ 373 К на кривой термодесорбции (рис. 2, а) прослеживается четкое разделение процесса десорбции бутиламина с поверхности фосфата хрома на три области: I — 373—548 К; II — 548—748 К и III — 748 К. Как и в случае определения кислотности алюмохромовых катализаторов [8], условно приняли, что бутиламин, десорбирующийся в I области, связан со слабокислотными участками поверхности, во II — с участками средней силы и в III — с сильными центрами.

На основании полученных данных построили кривые распределения кислотных центров по их силе для образцов фосфатов хрома (рис. 2, б). Для исследованных фосфатов хрома характерно преобладание слабокислотных и среднекислотных мест (рис. 2, б). При этом у фосфатов хрома с отношением $P_2O_5 : Cr_2O_3 = 0,96$ наблюдается незначительный рост среднекислотных и сильнокислотных мест. Следует отметить, что кислотность для данных образцов изменяется от 0,65 до 0,6 ммоль/г по мере увеличения соотношения $P_2O_5 : Cr_2O_3$ от 0,96 до 1,37.

ВЫВОДЫ

Установлено, что формирование пористой структуры фосфатов хрома определяется как условиями осаждения, так и последующими стадиями гидротермальной и термической обработки.

Показано, что поверхность ксерогелей фосфатов хрома обладает кислотными центрами различной силы, зависящей от их состава.

Литература

1. Печковский В. В., Ещенко Л. С., Гребелько Н. В., Островский Л. К. Влияние способов приготовления фосфатов хрома на их адсорбционно-структурные свойства. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 2, с. 333.
2. Чертов В. М., Джамбаева Д. В., Неймарк И. Е. Влияние гидротермальной обработки гидрогеля кремниевой кислоты на структуру и свойства ксерогеля. — Коллоидн. ж., 1965, т. 27, № 2, с. 279.
3. Сардарлы А. М., Еременко А. М., Неймарк И. Е. Влияние модифицирования пористой структуры и химии поверхности промышленных цеолитсодержащих катализаторов на их свойства. — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, № 10, с. 1039.
4. Чертов В. М., Тютюник Р. С. Синтез и геометрическое модифицирование текстуры фосфатов алюминия и железа. — В сб.: Адсорбция и адсорбенты. Вып. 8. Киев: Наук. думка, 1980, с. 84.
5. Гребелько Н. В., Печковский В. В., Ещенко Л. С., Островский Л. К., Грязнова З. В., Крымова В. В. Способ получения пористого фосфата хрома: А. с. № 698921 (СССР). Оpubл. в Б. И., 1979, № 43.
6. Чертов В. М., Окопная Н. Т. Гидротермальное активирование гидроокиси хрома. — Укр. хим. ж., 1973, т. 39, № 8, с. 842.
7. Комаров В. С., Дубницкая И. В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981, с. 45.
8. Стерлигов О. Д., Пономарева С. А., Медведев В. Н. О кислотности восстановленных алюмохромовых катализаторов. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 6, с. 1330.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24.VII.1981