



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11)895924

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 17.03.80 (21) 2910075/23-26

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

С 01 В 25/26

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.01.82. Бюллетень № 1

(53) УДК 661.635
(088.8)

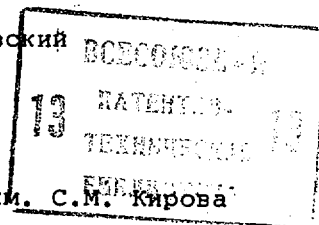
Дата опубликования описания 07.01.82

(72) Авторы
изобретения

Е.В. Габалов, Г.Ф. Пинаев, В.В. Печковский
и Л.В. Горностаева

(71) Заявитель

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА АЛЮМИНИЯ,
СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИД БОРА

1

Изобретение относится к способу получения фосфата алюминия, содержащего оксид бора, с высокой удельной поверхностью, который может быть использован в качестве катализатора и адсорбента.

Известен способ [1] получения алюмофосфатного связующего, содержащего оксид бора, в результате взаимодействия гидроксида алюминия, фосфорной кислоты плотностью 1,42 г/см³ и мелкорастертой борной кислоты. Смесь высушивают, периодически перемешивая при 80°С до постоянного веса и прокаливают при 150-900°С. Приготовленные композиции имеют молярное соотношение $Al_2O_3 : P_2O_5 : B_2O_3 = 1 : 3 : (0,25-0,6)$.

Недостатком данного способа является невысокая удельная поверхность получаемых алюмофосфатных связей вследствие перехода последних в конденсированное состояние при нагревании.

Известен также способ получения фосфата алюминия, содержащего оксид бора (15 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$), заключающийся в том, что активированный гель фосфата алюминия пропитывают метаноль-

2

ным раствором борной кислоты и прокаливают при 1200°С в течение 3 ч, причем гель фосфата алюминия (33 мас.% Al_2O_3 , 67 мас.% $AlPO_4$) с удельной поверхностью 458 м²/г получают путем взаимодействия водного раствора хлористого или азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты с оксидом этилена при температуре 0-5°С с последующей экструзией осажденного гидрогеля водорастворимым органическим растворителем, сушкой и активацией в течение 48 ч при 1400°С [2].

Недостатком данного способа является невысокая удельная поверхность получаемого продукта (272 м²/г) и сложность процесса, обусловленная применением взрывоопасного осадителя - оксида этилена, экстракции геля водорастворимым органическим растворителем, пропитки активированного геля токсичным метанольным раствором борной кислоты.

Цель изобретения - повышение удельной поверхности продукта и упрощение способа.

Поставленная цель достигается способом получения фосфата алюминия, содержащего оксид бора, заключающимся во взаимодействии растворов

5

10

15

20

25

30

азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты с введением борной кислоты при мольном соотношении $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 : H_3BO_3$, равном $1 : (0,08-0,5) : (0,08-1,47)$, осаждении гидрогеля мочевиной при $100-120^\circ C$, сушке и прокаливании продукта.

Удельную поверхность полученных образцов определяют хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона.

Предложенный способ характеризуется растворением борной кислоты, в исходной смеси реагентов при данном соотношении компонентов и осаждением гидрогеля мочевиной при $100-120^\circ C$, исключением стадии промывки гидрогеля. Введение борной кислоты в количестве, меньшем 0,08 моль, в смеси реагентов (3,12 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$) не обеспечивает достаточно высокой удельной поверхности. Введение борной кислоты в количестве 1,47 моль в смеси реагентов (44,5 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$) приводит к снижению величины удельной поверхности получаемого продукта, а следовательно, увеличение количества вводимой борной кислоты выше этой нормы нецелесообразно. Осаждение гидрогеля осуществляют мочевиной при $100-120^\circ C$. При температуре ниже $85^\circ C$ процесс осаждения практически не идет, при температуре выдерживания раствора менее $100^\circ C$ процесс гелеобразования сильно замедляется. Верхний предел температуры - температура кипения - в данном случае определяется свойствами раствора и не превышает $120^\circ C$.

Время, необходимое для осаждения гидрогеля в зависимости от температуры, для примера 2 приведено ниже.

Температура осаждения, $^\circ C$	Время образования геля, ч
85	Гель не образуется
90	96
95	48
120	24

Предложенный способ позволяет упростить процесс за счет исключения стадии экстракции гидрогеля водорастворимым органическим растворителем с получением образцов с высокой удельной поверхностью ($516-630 \text{ м}^2/\text{г}$) Введение окиси бора непосредственно в исходный раствор реагентов позволяет исключить стадию пропитки геля фосфата алюминия токсичным метанольным раствором борной кислоты. Предлагаемый способ обеспечивает значительное развитие удельной поверхности получаемого продукта, превосходящего по этому показателю не только фосфат алюминия, содержащий окись бора, полученный по известному спо-

сому, но и гелеобразные фосфаты алюминия, не содержащие окись бора. Присутствие борного ангидрида в фосфате алюминия, полученном по предлагаемому способу, усиливает кислотные свойства указанных катализаторов, а возможность изменения тетраэдрической координации бора в треугольную и наоборот позволяет расширить число реакций, катализируемых побочным продуктом.

5 **10** **15** **20** **25** **30** **35** **40** **45** **50** **55**

Пример 1. 100 мл 2 М раствора азотнокислого алюминия смешивают с 8 мл 2 М фосфорной кислоты, растворяют при нагревании 0,99 г борной кислоты (что составляет 4,68 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$ и соответствует мольному соотношению $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 : H_3BO_3$, равному $1:0,08:0,08$), вводят 19,0 г кристаллической мочевины и выдерживают при $100^\circ C$ в течение 16 ч до образования гидрогеля. Образовавшийся гель сушат при $100-110^\circ C$, прокаливают при $500^\circ C$ в течение 5 ч. Удельная поверхность полученного образца $550 \text{ м}^2/\text{г}$, а выход 98%.

Пример 2. 100 мл 2 М раствора азотнокислого алюминия смешивают с 50 мл 2 М фосфорной кислоты, растворяют при нагревании 0,99 г борной кислоты (что составляет 3,12 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$ и соответствует мольному соотношению $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 : H_3BO_3$ равному $1:0,5:0,08$), вводят 24,0 г кристаллической мочевины и выдерживают при $120^\circ C$ в течение 24 ч до образования гидрогеля. Образовавшийся гель сушат при $100-110^\circ C$, прокаливают при $500^\circ C$ в течение 5 ч. Удельная поверхность полученного образца $516 \text{ м}^2/\text{г}$, выход 98%.

Пример 3. 100 мл 2 М раствора азотнокислого алюминия смешивают с 18 мл 2 М фосфорной кислоты, растворяют при нагревании 7,79 г борной кислоты (что составляет 25,58 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$ и соответствует мольному соотношению $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 : H_3BO_3$, равному $1:0,18:0,62$), вводят 20,2 г кристаллической мочевины и выдерживают в течение 12 ч при $100^\circ C$ до образования гидрогеля. Гель сушат при $100-110^\circ C$, прокаливают при $500^\circ C$ в течение 5 ч. Удельная поверхность полученного образца $630 \text{ м}^2/\text{г}$, выход 96,5%.

Пример 4. 100 мл 2 М раствора азотнокислого алюминия смешивают с 50 мл 2 М фосфорной кислоты, растворяют при нагревании 7,79 г борной кислоты (что составляет 20,22 мас.% B_2O_3 от общего содержания $Al_2O_3 + AlPO_4$ и соответствует мольному соотношению $Al(NO_3)_3 : H_3PO_4 : H_3BO_3$ равному $1:0,5:0,63$), вводят

24 г кристаллической мочевины и выдерживают при 100°C в течение 9 ч до образования гидрогеля. Образовавшийся гель сушат при 100-110°C, прокаливают при 500°C в течение 5 ч. Удельная поверхность полученного образца 524 м²/г, выход 96,5%.

Пример 5. 100 мл 2 М раствора азотнокислого алюминия смешивают с 18 мл 2 М фосфорной кислоты, растворяют при нагревании 18,17 г борной кислоты (что составляет 44,51 мас.% В₂O₃ от общего содержания Al₂O₃+AlPO₄ и соответствует мольному соотношению Al(NO₃)₃:H₃PO₄:H₃BO₃, равному 1:0,18:

:1,47), вводят 20,2 г кристаллической мочевины и выдерживают при 120°C в течение 6 ч до образования гидрогеля. Образовавшийся гель сушат при 100-110°C, прокаливают при 500°C в течение 5 ч. Удельная поверхность образца 580 м²/г, выход 96 %.

В таблице приведены величины удельной поверхности полученных образцов в зависимости от соотношения Al(NO₃)₃:H₃PO₄:H₃BO₃ и Al(NO₃)₃:(H₃PO₄+H₃BO₃) и содержания В₂O₃ от общего содержания Al₂O₃+AlPO₄.

Пример, №	Мольное соотношение Al(NO ₃) ₃ :(H ₃ PO ₄ +H ₃ BO ₃)	Мольное соотношение Al(NO ₃) ₃ :H ₃ PO ₄ :H ₃ BO ₃	Содержание В ₂ O ₃ от общего содержания Al ₂ O ₃ +AlPO ₄ , мас. %	Удельная поверхность образца, м ² /г
1	1:0,16	1:0,08:0,08	4,68	550
2	1:0,58	1:0,5:0,08	3,12	516
3	1:0,81	1:0,18:0,63	25,58	630
4	1:1,13	1:0,5:0,63	20,22	524
5	1:1,65	1:0,18:1,47	44,51	580
6	1:0,10	1:0,05:0,05	3,10	261
7	1:2,1	1:0,6:1,5	-	213
Прототип	-	-	15	272

Из данных таблицы следует, что предложенные соотношения компонентов позволяют получать продукт с высокой удельной поверхностью, превышающей удельную поверхность образцов, полученных по известному способу, на 90-130%. Получение фосфата алюминия, содержащего окись бора, с высокой удельной поверхностью делает его более предпочтительным материалом в качестве сорбента (сорбционная емкость по парам воды и углекислому газу значительно возрастает для образцов с большей S_{уд}) и катализатора, так как для ряда каталитических процессов активность катализатора находится в прямой зависимости от величины удельной поверхности.

Предлагаемый способ проще известного, так как исключает применение взрывоопасного осадителя, а также промывку водорастворимым органическим растворителем и пропитку токсич-

ным метанольным раствором борной кислоты.

Формула изобретения

Способ получения фосфата алюминия, содержащего окись бора, путем взаимодействия водного раствора азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты, включающий введение борной кислоты, осаждение гидрогеля, сушку и прокаливание продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения удельной поверхности продукта и упрощения способа, в раствор азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты вводят борную кислоту при мольном соотношении азотнокислого алюминия, фосфорной кислоты и борной кислоты, равном 1:(0,08-0,5):(0,08-1,47), и осаждают гидрогель мочевиной при 100-120°C.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Тикавий В.Ф. и др. Влияние
 V_2O_5 на термические превращения алю-
мофосфатного связующего. Известия

АН СССР. Неорганические материалы,
Т.9, № 9, 1608, 1973.

2. Патент США № 3342750, кл.252-437,
опублик. 19.09.67 (прототип).

Редактор К. Волощук Составитель Л. Горностаева
Техред Л. Пекарь Корректор О. Билак

Заказ 11608/3 Тираж 513 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4