



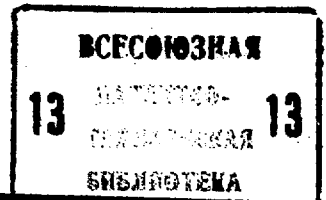
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU**⁽¹¹⁾ **1161178** **A**

4(51) В 01 J 20/00, С 01 В 25/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3686312/23-26.
(22) 06.01.84
(46) 15.06.85. Бюл. № 22
(72) В.В.Печковский, А.В.Маргулец,
А.Н.Пырх и Л.С.Ещенко
(71) Белорусский ордена Трудового
Красного Знамени технологический
институт им.С.М.Кирова
(53) 661.183.12(088.8)
(56) 1. Патент Великобритании
№ 856332, кл. С 01 В 25/26, 1960.
2. Авторское свидетельство СССР
№ 882924, кл. С 01 В 25/26, 1980.
(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИС-
ТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТА БОРА, включаю-
щий взаимодействие борсодержащего
компонента с концентрированной фос-

форной кислотой в гидротермальных условиях, последующее отделение образовавшегося осадка от маточного раствора, его промывку и сушку при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения адсорбционной емкости по отношению к полярным веществам, взаимодействие ведут в присутствии гидроортофосфата аммония и формалина при 150-180°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие ведут при молярном соотношении гидроортофосфата аммония и формалина к бору (в пересчете на B_2O_3), равном соответственно 0,5-1,0 : 1,0 и 1,2-1,6 : 1,0, в течение 10-24 ч.

(19) **SU**⁽¹¹⁾ **1161178** **A**

Изобретение относится к химической технологии, конкретно к синтезу кристаллического фосфата бора с развитой системой микропор, который может быть использован в качестве избирательных адсорбентов, катализаторов и носителей.

Известен способ получения фосфата бора путем взаимодействия кристаллической борной кислоты с концентрированной фосфорной кислотой при нагревании с последующей сушкой суспензии при 120–130°C в течение суток. Затем аморфный продукт прокалывают при 1050–1300°C до получения кристаллического фосфата бора [1].

Недостатки данного способа – многостадийность процесса, отсутствие селективной сорбционной способности получившегося продукта и необходимость его прокалки при высоких температурах.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к изобретению является способ получения кристаллического фосфата бора, включающий взаимодействие борсодержащего компонента с концентрированной фосфорной кислотой в гидротермальных условиях, последующее отделение образовавшегося осадка от маточного раствора, его промывку и сушку при повышенной температуре. По данному способу кристаллическую борную кислоту или борный ангидрид перемешивают с концентрированной фосфорной кислотой, при соотношении $P_2O_5 : B_2O_3 = 1,5-2,0 : 1,0$ и автоклавируют при 200–300°C в течение 2–3 ч. Полученный продукт отмывают от избытка фосфорной кислоты и сушат при 110–120°C в течение 3–5 ч. Мольное соотношение $P_2O_5 : B_2O_3$ в готовом продукте составляет 0,97–1,002 : 1,0 [2].

Недостатками данного способа являются отсутствие развитой системы микропор, а значит и сорбционной способности стехиометрического фосфата бора и использование 1,5–2,0-кратного избытка фосфорной кислоты в процессе синтеза.

Цель изобретения – получение кристаллического фосфата бора с повышенной адсорбционной способностью по отношению к полярным веществам.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения кристаллического фосфата бора, включающим взаимодействие борсодержащего

компонента с концентрированной фосфорной кислотой в гидротермальных условиях, последующее отделение образовавшегося осадка от маточного раствора, его промывку и сушку при повышенной температуре, взаимодействие ведут в присутствии гидроортофосфата аммония и формалина при 150–180°C.

Взаимодействие ведут при молярном соотношении гидроортофосфата аммония и формалина к бору (в пересчете на B_2O_3), равном соответственно 0,5–1,0 : 1,0 и 1,2–1,6 : 1,0, в течение 10–24 ч.

Применение в процессе гидротермального синтеза фосфата бора гидроортофосфата аммония и формалина позволяет повысить степень использования фосфора при формировании кристаллической структуры готового продукта, а также провести сам синтез в более мягком температурном режиме, обеспечивающем формирование развитой системы микропор в продукте. Это и приводит к достижению поставленной цели – увеличению адсорбционной способности продукта по отношению к полярным веществам, воде, метанолу и т.п.

Технология способа заключается в следующем.

Смешивают порошок кристаллической борной кислоты с 85%-ной фосфорной кислотой при их соотношении (в пересчете на B_2O_3 и P_2O_5) = 1 : 0,8–0,85.

Затем в полученную суспензию добавляют гидроортофосфат аммония и формалин при их молярном соотношении к бору (B_2O_3), равном соответственно 0,5–1,0–1 и 1,2–1,6 : 1,0 и проводят кристаллизацию в гидротермальных условиях при 150–180°C 10–24 ч.

Использование гидроортофосфата аммония в процессе гидротермальной обработки при соотношении $(NH_4)_2HPO_4 : B_2O_3 < 0,5 : 1,0$ не обеспечивает образования кристаллического продукта с развитой системой микропор. Применение соотношения $(NH_4)_2HPO_4 : B_2O_3 > 1,0 : 1,0$ нецелесообразно, так как поставленная цель уже достигнута, а избыточное количество гидроортофосфата удорожает продукт, затрудняет кристаллизацию смеси и приводит к снижению сорбционной емкости продукта.

Использование формалина, выполняющего структурно-направляющую роль в процессе кристаллизации фосфата

бора, в количестве $\text{CH}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 < 1,2:1,0$ не обеспечивает образования пористой структуры, при соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 > 1,6:1,0$ избыток формалина затрудняет кристаллизацию фосфата бора, увеличивает время гидротермальной обработки и снижает сорбционную емкость продукта.

Использование в процессе гидротермальной обработки температур порядка $150-180^\circ\text{C}$ обусловлено необходимостью снижения скорости кристаллизации фосфата бора, продолжительность которой в предлагаемом способе измеряется 10-24 ч.

Применение температур ниже 150°C приводит к резкому возрастанию продолжительности кристаллизации (до 7 сут.) и получению продукта с сорбционной емкостью, соизмеримой с емкостью фосфата бора, полученного при $150-200^\circ\text{C}$ в течение 10-24 ч.

Использование в процессе гидротермальной обработки температур выше 180°C снижает продолжительность процесса кристаллизации до 3-5-ти ч, однако полученный продукт обладает лишь незначительной сорбционной емкостью. Поэтому проведение гидротермального синтеза при температуре выше 180°C нецелесообразно.

Пример 1. К суспензии, содержащей 3,44 г кристаллической борной кислоты и 6,44 мл 85%-ной фосфорной кислоты, при молярном соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=0,85:1,0$, добавляют 3,66 г гидроортофосфата аммония в соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{B}_2\text{O}_3=0,5:1,0$. В полученную смесь при общем содержании $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=1,1:1,0$ вводят 5 г формалина, что соответствует молярному соотношению $\text{CH}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1,2:1,0$. Затем смесь в тефлоновых ампулах помещают в автоклав и выдерживают при 150°C в течение 24 ч. Полученный продукт отделяют от маточного раствора, промывают дистиллированной водой и сушат при 110°C . Затем температуру повышают до 300°C с целью освобождения пор кристаллов от органических остатков и получают готовый продукт со следующими характеристиками:

Выход продукта от теоретического, %	98
Состав, мас. %:	
B_2O_3	33,48
P_2O_5	66,01

Молярное соотношение P_2O_5 :	
$:\text{B}_2\text{O}_3$	0,96
Сорбционная емкость по воде, cm^3/g	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ 0,21
Степень использования P_2O_5 - $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}$, %	88,2

Пример 2. К суспензии, содержащей 3,44 г кристаллической борной кислоты и 6,06 мл 85%-ной фосфорной кислоты, при молярном соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=0,8:1,0$ добавляют 7,32 г гидроортофосфата аммония при соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{B}_2\text{O}_3=1,0:1,0$. В полученную смесь при общем содержании $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=1,3:1,0$ вводят 6,7 г формалина, что соответствует молярному соотношению $\text{CH}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1,6:1,0$. Кристаллизацию проводят при 180°C в течение 10 ч и гидротермальных условиях. Продукт отделяют от маточного раствора, промывают дистиллированной водой и сушат при 110°C , затем при 300°C .

Характеристики образца:

Выход продукта от теоретического, %	96
Состав, мас. %:	
B_2O_3	32,94
P_2O_5	64,75
Молярное соотношение P_2O_5 :	
$:\text{B}_2\text{O}_3$	1,03
Сорбционная емкость по воде, cm^3/g	0,16
Степень использования P_2O_5 - $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}$, %	79,2

Пример 3. К суспензии, содержащей 3,44 г кристаллической борной кислоты и 6,25 мл 85%-ной фосфорной кислоты при соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=0,825:1,0$, добавляют 5,49 г гидроортофосфата аммония при соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{B}_2\text{O}_3=0,75:1,0$. В полученную смесь при общем соотношении $\text{P}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3=1,2:1,0$ вводят 5,86 г формалина, что соответствует молярному соотношению $\text{CH}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1,4:1,0$. Кристаллизацию проводят в гидротермальных условиях при 170°C в течение 18 ч. Продукт отделяют от маточного раствора, промывают дистиллированной водой и сушат при 110°C , а затем

при 300°C. В итоге получают кристаллический продукт со следующими характеристиками:

Выход продукта от теоретического, %	95
Состав, мас. %:	
B_2O_3	32,42
P_2O_5	66,08
Молярное соотношение P_2O_5 :	
: B_2O_3	0,99
Сорбционная емкость, $см^3/г$	0,24
Степень использования P_2O_5 - $C_{P_2O_5}$, %	82,5

Пример 4. Проводят синтез по примеру 3, только 85%-ную фосфорную кислоту берут в количестве 7,76 г, что соответствует общему содержанию P_2O_5 в смеси, отвечающему соотношению $P_2O_5 : B_2O_3 = 1,4 : 1,0$, а гидротермальную обработку ведут при 200°C в течение 5 ч.

Характеристика продукта:

Выход от теоретического, %	82
Состав, мас. %:	
B_2O_3	33,96
P_2O_5	66,02
Молярное соотношение P_2O_5 :	
: B_2O_3	0,96
Сорбционная емкость по воде, $см^3/г$	0,13
Степень использования фосфора $C_{P_2O_5}$, %	68,5

Пример 5. Проводят синтез по примеру 3, только формалин берут в количестве, отвечающем соотношению $CH_2O : P_2O_3 = 1,7 : 1,0$.

Характеристика продукта:

Выход от теоретического, %	79
Состав, мас. %:	
B_2O_3	33,44
P_2O_5	65,83
Молярное соотношение P_2O_5 :	
: B_2O_3	0,97
Сорбционная емкость, $см^3/г$	0,12
Степень использования фосфора $C_{P_2O_5}$, %	81

Как видно из представленных примеров, проведение синтеза в предлагаемых граничных соотношениях всех компонентов (примеры 1-3) позволяет достигнуть поставленной цели, а выход за рамки оптимальных интервалов ухудшает свойства конечного продукта (в примере 4 - степени использования фосфора на 18%, а в примере 5 - сорбционной емкости в 2 раза).

Технико-экономическая эффективность предлагаемого способа достигается за счет получения кристаллической модификации фосфата бора с развитой системой микропор, обладающего сорбционной способностью по отношению к полярным веществам.

Полученные образцы представляют собой меловидные, тонкодисперсные порошки нерастворимые в воде, спиртах, бензоле, ацетоне и других органических растворителях. Их адсорбционная способность и молекулярно-ситовое действие определяется размером пор равным $\sim 4 \text{ \AA}$. Сорбционная емкость по воде в зависимости от условий кристаллизации и состава исходной смеси лежит в пределах 0,16-0,24 $см^3/г$.

Степень использования фосфора при формировании кристаллической структуры 79,2-88,2%, что в 1,2-1,4 больше, чем у базового объекта.

Составитель Р. Пензин

Редактор Т. Парфенова Техред Л. Коцубняк

Корректор М. Розман

Заказ 3884/12

Тираж 541

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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