

Характер пористой структуры, формирующейся при золе- и гелеобразовании в исследуемой системе активный $\text{Al}(\text{OH})_3$ -пептизатор- H_3PO_4 , зависит от морфологических свойств гидроксида алюминия, количества пептизатора и H_3PO_4 , pH алюмофосфатного золя. Ксерогели алюмофосфатов, приготовленные из байерита, являются крупнопористыми сорбентами, в которых объем пор с эффективным радиусом ($r_{\text{эф.}}$) от 2,0 до 25 нм составляет 27 %, а с $r_{\text{эф.}}$ больше 25 нм – 70 % от общего сорбционного объема. В то же время использование бемита при прочих равных условиях приводит к формированию пористой структуры, в которой содержится до 63 % пор с $r_{\text{эф.}}$ от 2 до 25 нм, а с $r_{\text{эф.}}$ больше 25 нм – 30 %.

При уменьшении количества P_2O_5 в алюмофосфате сокращается его сорбционный объем и размер пор. Более низкие сорбционный объем и величина удельной поверхности характерны для гидрогелей, образующихся в кислых средах и высушенных при температурах 100–120 °С, что обусловлено преобладанием в этих условиях мелких глобул, покрытых мощной гидратной оболочкой, в результате чего при сушке, особенно медленной, под действием сил капиллярной контракции, происходит сильное сжатие скелета геля и образование слаборазвитой пористой структуры.

Интенсивная дегидратация алюмофосфатного гидрогеля при увеличении температуры сушки сопровождается разрыхляющим действием воды и образованием сорбционноемкой структуры.

Сопоставление экспериментальных данных показало, что более крупнопористые алюмофосфатные структуры формируются при пептизации гидроксида алюминия уксусной кислотой.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ МЕТАЛЛФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА

Ещенко Л.С.^{1*}, Сумич А.И.^{2}**

¹*Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск. E-mail: yeshchanko@belstu.by**

²*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск. E-mail: detergent@tut.by***

Распространенным вариантом процесса осаждения фосфатных катализаторов, носителей является введение основания в раствор соли метал-

ла и фосфорной кислоты. При таком гетерогенном осаждении создаются огромные пересыщения растворов, что ведет к очень быстрому формированию рыхлых, неупорядоченных металлфосфатных структур переменного состава. Более равномерное распределение зародышей в объеме раствора достигается при введении карбамида, который является донором аммиака, выделяющегося при нагревании. Характерной особенностью такого способа является образование золя, переходящего затем в гель. Интервал молярных соотношений P_2O_5/Me_2O_3 , в котором образуются гелеобразные продукты, зависит от природы катиона. Для фосфатов алюминия, железа, хрома он составляет 0–0,9; 0,1–0,7 и 0–1,0, соответственно. При молярных соотношениях P_2O_5/Me_2O_3 , выше указанных максимальных граничных значений, в металлфосфатных растворах выпадают хорошо отстаиваемые осадки, характеризующиеся более низкими величинами удельной поверхности, чем ксерогели фосфатов металлов. Для фосфатов металлов, получаемых по схеме раствор–золь–гель–ксерогель, величина удельной поверхности зависит от молярного соотношения P_2O_5/Me_2O_3 и может составлять 250–450 м²/г. Соотношение P_2O_5/Me_2O_3 в гидрогелях металлфосфатов соответствует отношению в растворе и практически не изменяется при их старении и отмывке.

Физико-химические превращения гидрогелей фосфатов алюминия, железа и хрома физико-химические превращения, протекающие при гидротермальном старении, связаны с разложением карбамида, растворением мельчайших частиц твердой фазы и осаждением новой фазы. Общей закономерностью процессов гидротермального модифицирования является снижение удельной поверхности, увеличение сорбционного объема и размера пор ксерогелей металлфосфатов. Резкое уменьшение величины удельной поверхности и объема пор ксерогелей фосфатов металлов связано с кристаллизацией аморфной фазы. Отмечено, что при старении гидрогелей происходит перераспределение объема пор из микропористой структуры в мезопористую.

Выделение воды и аммиака в интервале 100–450 °С ведет к освобождению пор и увеличению удельной поверхности металлфосфатов, максимальные сорбционные характеристики которых достигаются при 300–350 °С. Дальнейшее увеличение температуры нагревания способствует активации процессов спекания, заключительной стадией которых является кристаллизация.

Согласно структурно-адсорбционным данным, хром-железофосфатные ксерогели можно отнести к смешанным адсорбентам с бидисперсной структурой и эффективным радиусом пор 2–6 нм, сорбционным объемом 3–5 м³/кг, в то время как алюмофосфаты – к однородно-крупнопористым адсорбентам. Преобладающий размер пор в алюмофосфатах, осажденных

в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$, равен $\sim 4\text{--}5$ нм; после гидротермальной обработки и последующей термообработки при $500\text{--}550$ °С он увеличивается до $6\text{--}8$ нм, а основной вклад в сорбционную емкость вносят мезопоры с эффективным радиусом $3\text{--}10$ нм, доля которых составляет $80\text{--}90$ % от суммы сорбционного объема, равного $3,5\text{--}6,5$ м³/кг.

Совокупность полученных результатов о химическом составе, строении, структурно-адсорбционных, термических свойствах ксерогелей трехвалентных металлов позволили представить их как неорганические полимерные соединения, остов которых состоит из тетраэдров PO_4 , MeO_4 и функциональных ОН-групп. Благодаря такому составу и структуре они обладают рядом уникальных свойств, как например, наличие на их поверхности кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Установлено, что на поверхности ксерогелей фосфатов металлов присутствуют кислотные центры средней силы с функцией Гаммет H_0 от $+6,8$ до $-5,6$, концентрация которых достигает максимальных значений при температурах $350\text{--}500$ °С, соответствующих удалению основного количества гидратной воды. Показано, что кислотность ксерогелей металлфосфатов определяется, главным образом, льюисовскими кислотными центрами, обусловленными образованием на поверхности трехкоординированных атомов металла. Наиболее высокой поверхностной кислотностью в широком температурном интервале обладают алюмофосфатные ксерогели.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зайцев Д.С.¹, Твардовский А.В.¹, Фомкин А.А.²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», наб. Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026. E-mail: zaytsev.d.s@mail.ru, tvardovskiy@tstu.tver.ru.

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Ленинский просп., 31, корп. 4, г. Москва, Российская Федерация, 119071. E-mail: fomkinaa@mail.ru.

На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены изотермы адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции тетрахлорметана, бензола