

УДК 546.621.185

© 1990 г

Печковский В. В., Ещенко Л. С., Пырх А. Н.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМОФОСФАТНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ ПРИ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Известно, что термообработка приводит к структурным изменениям пористых твердых тел, скорость и глубина которых зависят от состава атмосферы, в которой происходит прокалка. Показано [1], что нагревание алюмосиликатов в атмосфере водяного пара сопровождается сокращением их удельной поверхности в большей степени, чем объема, резким увеличением размера пор. Глубоким структурным изменениям при термообработке подвержены и другие пористые материалы, такие как оксиды и соли металлов, силикагели.

В данной работе объектом исследований служили алюмофосфатные ксерогели, представляющие собой пористые соединения, характеризующиеся корпускулярным строением и полидисперсной структурой. Согласно [2, 3], данные соединения проявляют высокую каталитическую активность в ряде реакций, в частности, при окислительном дегидрировании этилбензола, метанола, которые протекают с образованием в качестве побочного продукта воды. Срок службы таких катализаторов будет определяться их термической устойчивостью по отношению к реакционной среде, т. е. воздействию водяных паров на химический, фазовый состав и пористость алюмофосфатов.

Алюмофосфатные ксерогели синтезировали по методике, описанной в [4]. Исходными реагентами для их получения являлись свежееосажденный гидроксид алюминия, пептизированный азотной кислотой, и фосфорная кислота. Состав ксерогелей задавали соотношением между реагентами.

Термопаровую обработку алюмофосфатных ксерогелей проводили в проточном кварцевом реакторе. Исследуемый образец измельчали, выделяли фракцию с размером частиц 1–2 мм и в количестве 5–7 г помещали в реактор на решетку. Навеску засыпали слоем измельченного кварца для равномерного распределения потока паровоздушной смеси по сечению реактора. Температуру обработки варьировали в интервале 300–700°С, содержание водяного пара в паровоздушной смеси – в пределах 45–75% по объему. Концентрацию пара регулировали расходом воды с помощью микродозировочного насоса НП-1М. После реактора газовый поток охлаждали в водяном холодильнике, конденсат собирали в приемной колбе и анализировали. Микроколичества фосфора в конденсате определяли методом молибденовой сини [5]. Сорбционные измерения проводили на вакуумной адсорбционной установке при 20°С весовым методом. В качестве адсорбата использовали бензол. Параметры пористой структуры рассчитывали по адсорбционной ветви изотермы. Величину удельной поверхности и теплоты адсорбции (q_1, q_L) образцов рассчитывали по методу БЭТ [6].

Исходные образцы представляли собой рентгеноаморфные соединения переменного состава с отношением $P_2O_5 : Al_2O_3$ в структуре 0,6; 0,4; 0,2 (образцы 1, 2 и 3 соответственно) и характеризовались развитой удельной поверхностью и высоким сорбционным объемом (табл. 1). Изотермы сорбции паров бензола на полученных образцах соответствуют сорбентам IV типа [6]. Они имеют S-образную форму, свойственную мезопористым глобулярным дисперсным телам (рис. 1, кривая 1). Основ-

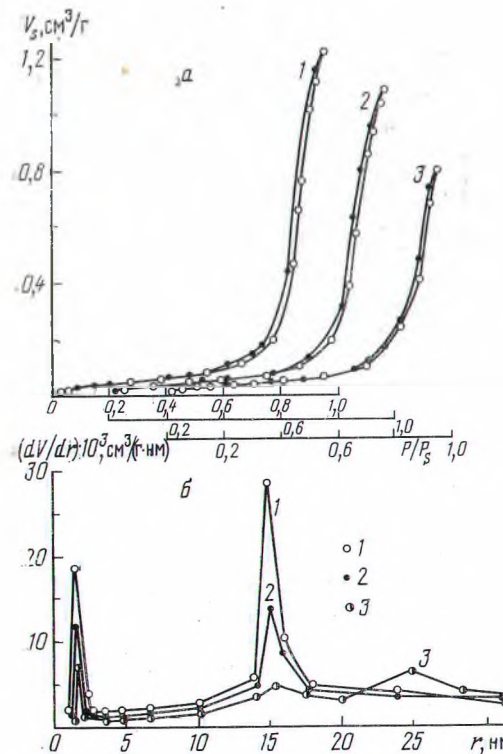


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции бензола (а) и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (б) для образца 1, исходного (1), обработанного паровоздушной смесью, содержащей 60 (2) и 75% водяного пара (3), при 400°С 9 ч

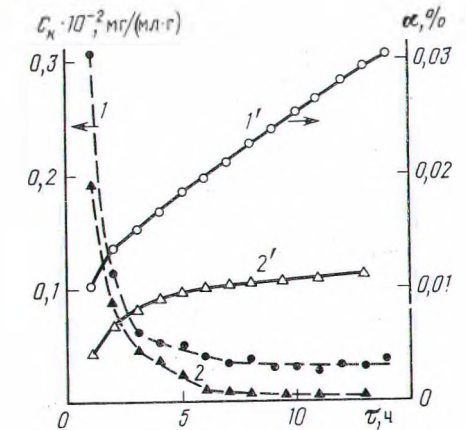


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости концентрации конденсата C_k и степени удаления фосфора из продукта α для образца 1 от продолжительности его обработки паровоздушной смесью, содержащей 60 (1, 1') и 45% водяного пара (2, 2')

ной вклад в сорбционный объем вносят поры радиусом 7–16 нм, однако имеется также небольшая доля (5–15%) мелких пор с радиусом до 2 нм. Образцы 2 и 3 с отношениями $P_2O_5 : Al_2O_3$, равными 0,4 и 0,2, обладают более высокой удельной поверхностью по сравнению с алюмофосфатом, у которого $P_2O_5 : Al_2O_3 = 0,6$. При уменьшении количества фосфора в структуре алюмофосфата сокращается размер пор, снижается сорбционный объем. Наблюдается более широкий разброс пор по размерам, что выражается в уменьшении крутизны адсорбционной ветви изотермы в области $p/p_s > 0,5$, снижении интенсивности экстремальных значений дифференциальных кривых распределения объема пор по размерам.

На рис. 2 приведены данные по зависимости степени удаления фосфора из алюмофосфата от продолжительности термопаровой обработки при различном содержании водяных паров в паровоздушной смеси (при 400°С). Полученные результаты показывают, что с увеличением концентрации водяных паров интенсифицируется процесс удаления фосфора

Таблица 1

Характеристики исходных образцов

№ образца	Al_2O_3 , масс. %	P_2O_5 , масс. %	H_2O , масс. %	V_s , cm^3/g	$r_{преобл.}$, нм	$\bar{r}_{эфф} = \frac{2V_s}{A_{БЭТ}}$, нм	$A_{БЭТ}$, m^2/g	$q_1 - q_L$, кДж/моль
1	48,98	40,91	9,12	1,12	15,0	12,6	178	6,09
2	56,05	31,21	8,76	1,06	11,7	7,6	279	6,28
3	66,09	18,40	14,50	0,59	6,8	4,5	260	6,23

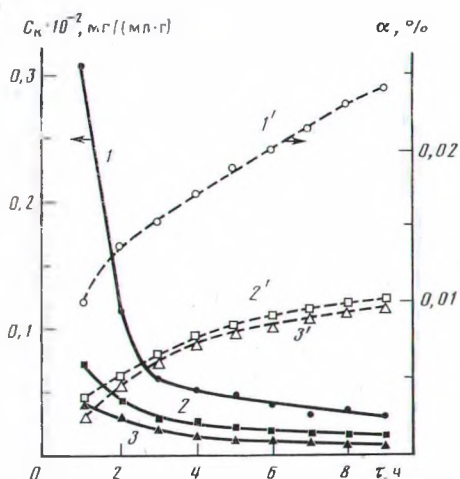


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости концентрации конденсата C_k (1—3) и степени удаления фосфора из продукта α (1'—3') в процессе его обработки 60%-ной паровоздушной смесью при 400° С (для образца 1 (1, 1'); 2 — (2, 2'), 3 — (3, 3'))

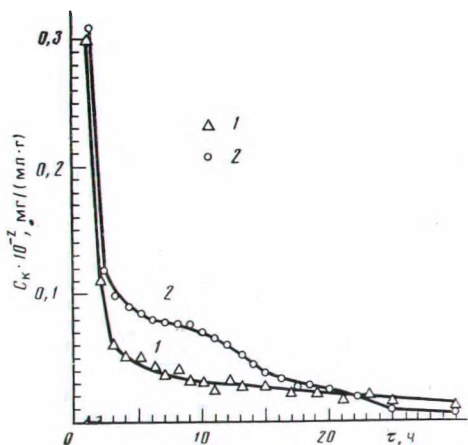


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости концентрации фосфора в конденсате C_k для образца 1 от продолжительности его обработки 60%-ной паровоздушной смесью при 400 (1) и 700° С (2)

из структуры. Так, после первого часа обработки паровоздушной смесью, содержащей 45% водяного пара, концентрация фосфорной кислоты в конденсате в пересчете на фосфор равна $0,19 \cdot 10^{-2}$ мг/(мл·г), а степень удаления фосфора из продукта составляет 0,004% (рис. 2, кривые 2 и 2'). При обработке алюмофосфата паровоздушной смесью, содержащей 60% водяного пара, концентрация фосфора в конденсате составляет $0,31 \cdot 10^{-2}$ мг/(мл·г), а степень удаления фосфора — 0,01%.

В процессе обработки концентрация конденсата по фосфору снижается, а затем достигает постоянного значения. Вид кривых 1 и 2 (рис. 2) показывает, что наиболее интенсивно фосфор удаляется в начальный момент обработки, а затем этот процесс замедляется.

На рис. 3 показаны кинетические кривые изменения C_k и α в процессе термопаровой обработки для образцов 1—3, содержащих различные количества фосфора. Согласно представленным данным, с уменьшением отношения $P_2O_5 : Al_2O_3$ в образцах при прочих равных условиях снижается степень удаления фосфора из продуктов в процессе их термопаровой обработки.

Для изучения влияния температурного фактора на процессы формирования структуры алюмофосфатов проведена обработка образца с отношением $P_2O_5 : Al_2O_3 = 0,6$ 60%-ной паровоздушной смесью при 300—700° С (рис. 4, табл. 2). Исследования показали, что увеличение температуры обработки не оказывает существенного влияния на процесс взаимодействия алюмофосфата с паром. Наблюдается некоторое отличие концентраций фосфора в конденсате только на начальном этапе обработки в первые 10—15 ч, а в дальнейшем значения C_k в обоих случаях практически совпадают (рис. 4). Увеличение продолжительности термопаровой обработки не изменяет содержания P_2O_5 в конденсате. В итоге удаление фосфора из продукта после 40 ч обработки составляет лишь 0,067%. Химический состав продукта после термопаровой обработки практически не изменяется и соответствует исходному отношению $P_2O_5 : Al_2O_3$, равному 0,6.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных по термической обработке алюмофосфатных ксерогелей в атмосфере водяных паров позволяет сделать вывод об их химической стабильности.

Ранее отмечалось [7], что структура гелеобразных фосфатов алюминия представляет собой макромолекулу, алюмофосфатный каркас ко-

во всех рассмотренных случаях в процессе термической обработки ксерогелей алюмофосфата в парах воды происходит уменьшение удельной поверхности и некоторое снижение сорбционного объема ксерогелей. Увеличение температуры, продолжительности обработки и концентрации водяного пара приводит к углублению процессов перестройки пористой структуры образцов.

Особенно сильно проявляется влияние процентного содержания паров воды в паровоздушной смеси на величину удельной поверхности алюмофосфата. Так, у образца с отношением $P_2O_5 : Al_2O_3 = 0,6$ обработка 60%-ной паровоздушной смесью в течение 9 ч при $500^\circ C$ приводит к уменьшению $A_{\text{врт}}$ до 116, а 75%-ной — до $85 \text{ м}^2/\text{г}$. Из дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам и изотерм сорбции следует, что удельная поверхность снижается за счет исчезновения мелких пор (с радиусом до 2,5 нм). Укрупнения пор при этом не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что при термопаровой обработке идет зарастание мелких пор в элементарных частицах, из которых состоит скелет ксерогеля, но не происходит укрупнения самих частиц, т. е. исчезает так называемая первичная пористость, а вторичная — практически не изменяется.

ВЫВОДЫ

Показано, что алюмофосфатные ксерогели являются химически и термически стабильными веществами.

Установлено, что термопаровая обработка не оказывает существенно влияния на сорбционный объем алюмофосфатных ксерогелей.

Список литературы

1. Комаров В. С., Дубницкая И. Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. 336 с.
2. Грязнова З. В., Крымова В. В., Караванова А. Н. и др. Дегидрирование циклических углеводов на фосфатах алюминия//Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 6. С. 869—873.
3. Иванов В. А., Нефедова А. Р., Пырх А. Н. и др. Физико-химические свойства фосфатов алюминия и их каталитические свойства в окислительном дегидрировании метанола//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 20. С. 332—335.
4. Ещенко Л. С., Печковский В. В., Пырх А. Н. Получение, строение и свойства ксерогелей алюмофосфатов//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по фосфатам «Фосфаты-84». Т. 2. Алма-Ата, 1984. С. 297.
5. Шафран И. Г., Павлова М. В., Титова С. А. Быстрое спектрофотометрическое определение фосфора методом молибденовой сини//Тр. ИРЕА. 1966. Вып. 28. С. 358.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
7. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Кислотные свойства ортофосфатов алюминия//Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 9. С. 2358—2363.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9.11.1988