

УДК 661.862.22:546.185-325

Л.С.ЕЩЕНКО, канд. техн. наук,  
А.Н.ПЫРХ, Н.А.ИВКОВИЧ (БТИ)

### ВЛИЯНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ $Al_2O_3$

В литературе приведен обширный материал по стабилизации шпинельной структуры оксида алюминия за счет смещения в область более высоких температур перехода  $\gamma-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$ .

В работе [1] была изучена возможность стабилизации  $\gamma-Al_2O_3$  добавкой оксидов щелочных металлов, бора и показано, что наиболее термически устойчивая шпинельная форма оксида алюминия образуется при сплавлении  $Al_2O_3$  с LiF. Особый интерес представляет стабилизация  $\gamma-Al_2O_3$ , полученно-

го при термообработке гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, обработанного различными кислотами [2]. Известно [3], что обработка гидроксида алюминия фосфорной кислотой может стабилизировать  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  до температуры  $1200^\circ\text{C}$ . Однако влияние способа введения фосфорной кислоты на пористую структуру оксида алюминия и его фазовые переходы при термообработке не изучались. Поэтому в данной работе исследованы процесс и продукты термообработки гидроксида алюминия, промотированного фосфорной кислотой (на стадии его осаждения и формовки), а также пропиткой сферических гранул.

Гидроксид алюминия получали осаждением из раствора азотно-кислого алюминия водным раствором аммиака при pH 9. После хеомстарения в течение 5 ч, фильтрации и отмывки был получен гидроксид алюминия псевдобемитной структуры, который пептизировали либо раствором соляной кислоты, либо смесью соляной и фосфорной кислот. Количество вводимой фосфорной кислоты составляло 0,02–0,16 моль по отношению к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученные золи гранулировали методом жидкостного формования. В часть воздушно-сухих сферических гранул гидроксида алюминия фосфор вводили также путем их пропитки раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Гидроксид алюминия промотировали фосфорной кислотой и на стадии его осаждения. В этом случае количество фосфорной кислоты, введенной в раствор нитрата алюминия, составляло 0,1 моль на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все образцы гидроксида алюминия далее подвергали термической обработке с последующим анализом твердой фазы на химический, фазовый, дисперсный составы и величину удельной поверхности. Исследования термических превращений образцов гидроксида алюминия проводили на дериватографе ОД-103 системы Paulik. Величину удельной поверхности образцов устанавливали хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [4]. Рентгенографическое определение фазового состава и дисперсности проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном  $\text{Cu}$ -излучении. Количество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяли методом подмешивания внутреннего стандарта [5]. В качестве последнего взят  $\text{KCl}$  (о.с.ч.). Средний размер первичных частиц оценивали по величинам областей когерентного рассеяния и рассчитывали по уравнению Шеррера [6]. Для исключения инструментальной ширины линии в качестве эталона был взят корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Согласно экспериментальным данным, при осаждении гидроксида алюминия водным раствором аммиака и старении в течение 5 ч образуется псевдобемитная форма гидроксида (рис. 1, кривая I), которая достаточно подробно описана в литературе [1]. Введение же фосфорной кислоты в раствор азотно-кислого алюминия при осаждении гидроксида алюминия ухудшает его кристаллизацию под маточным раствором, и рентгенограмма образца (рис. 1, кривая II) показывает слабовыраженную картину плохоокристаллизованного псевдобемита, т.е. гидроксид в основном состоит из аморфной фазы. Такое же действие фосфорной кислоты на формирование структуры гидроксида алюминия наблюдается и при получении его сферических частиц жидкостным формованием золя. Как видно из рентгенограмм (рис. 1, кривые III, IV), при формовании золя, полученного пептизацией гидроксида алюминия соляной кислотой, псевдобемитная структура гидроксида алюминия сохраняется, а при пептизации смесью соляной и фосфорной кислот наблюдается аморфизация гидроксида. В образце присутствует аморфная фаза, доля которой возрастает

с увеличением количественного содержания фосфорной кислоты при пептизации гидроксида.

Пропитка же сферических гранул гидроксида алюминия псевдобемитной структуры фосфорной кислотой не приводит к какому-либо изменению этой структуры. Следовательно, добавки фосфорной кислоты существенно влияют на формирование "элементов структуры" тогда, когда их вводят на стадии осаждения гидрогеля. В этом случае фосфорная кислота может оказать значительное влияние на глубину гидролиза растворов исходных веществ и тем самым на состав полигидроксикомплексов алюминия, определяющих химические и физические свойства гидроксидов [7].

Фазовый состав и степень окристаллизованности исходного воздушно-сухого гидроксида алюминия оказывает существенное влияние на порис-

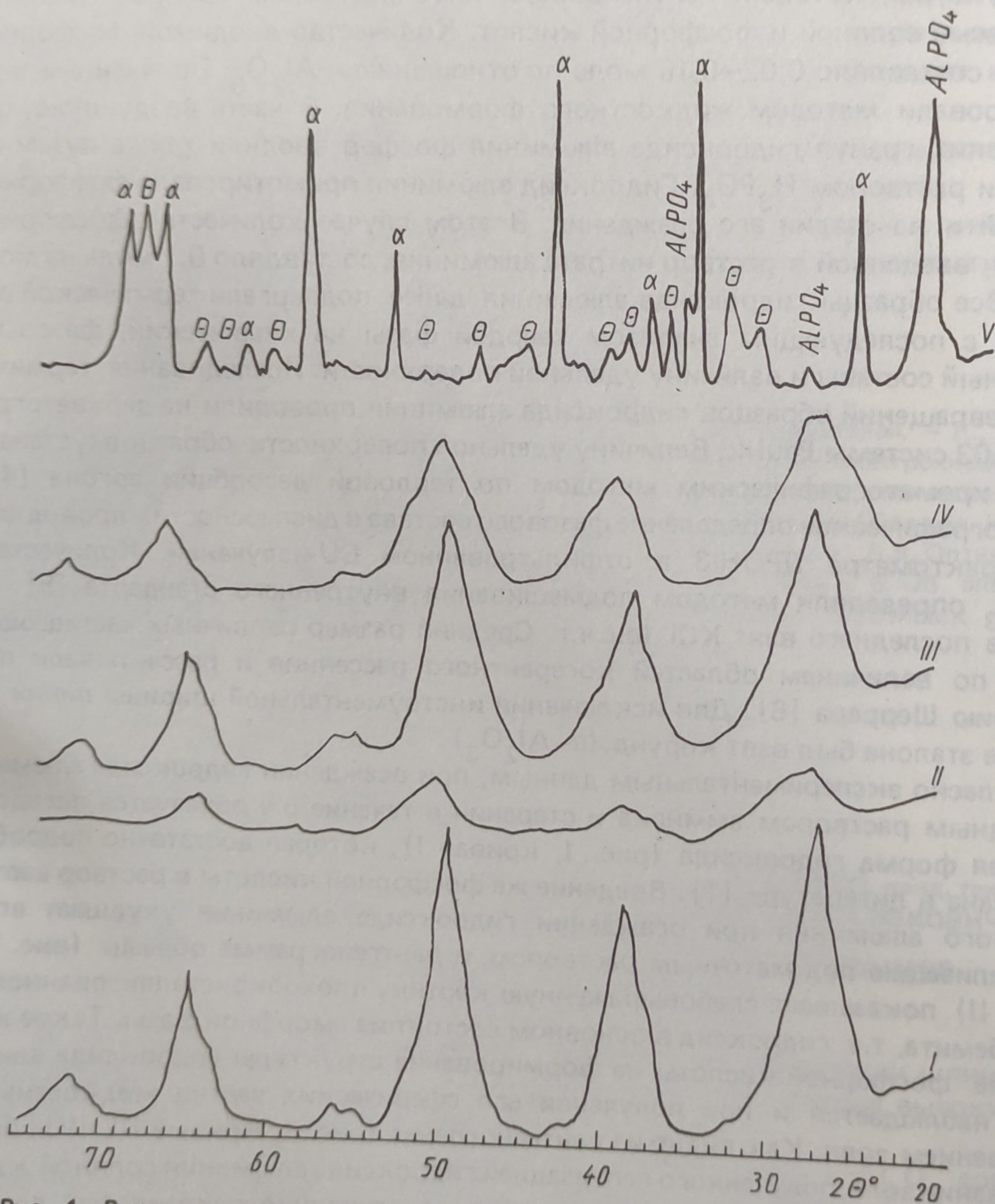


Рис. 1. Рентгенограммы гидроксида алюминия и продуктов его термообработки: I — гидроксид алюминия псевдобемитной структуры; II — IV — образцы 2—5, соответственно, высушенные при 393 К; V — образцы 4—6, термообработанные при 1573 К.

Влияние температуры прокаливания гидроксида алюминия на фазовый состав, величину удельной поверхности и размер первичных частиц

Номер образца	Характеристика исходного гидроксида	Температура прокаливания											
		393	623	773	973	1173	1323	1423	1573				
1	Сферические гранулы состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$	Псевдо-бемит	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$
	Фазовый состав $S, m^2/g$	433	435	473	237	191	111	7	7	11	7	1	1
	Размер ч., Å	46	47	53	62	136	710	—	—	710	—	—	—
2	Мелкодисперсный порошок состава $Al_2O_3 \cdot 0,05P_2O_5 \cdot nH_2O$ получен осаждением	Аморфный псевдобемит	Аморфный псевдобемит	Аморфный псевдобемит	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$
	Фазовый состав $S, m^2/g$	172	359	396	362	249	94	82	82	94	82	82	82
	Размер ч., Å	—	—	—	—	62	62	62	62	62	62	62	62
3	Сферические гранулы состава $Al_2O_3 \cdot 0,01P_2O_5 \cdot nH_2O$	Псевдо-бемит	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$
	Фазовый состав $S, m^2/g$	536	538	546	302	288	60	23	23	60	23	23	23
	Размер ч., Å	42	46	47	50	68	109	—	—	109	—	—	—
4	Сферические гранулы состава $Al_2O_3 \cdot 0,05P_2O_5 \cdot nH_2O$	Псевдо-бемит + аморфная фаза	$\gamma-Al_2O_3$ + аморфная фаза	$\gamma-Al_2O_3$ + аморфная фаза	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$
	Фазовый состав $S, m^2/g$	543	611	630	365	335	123	100	100	123	100	100	100
	Размер ч., Å	40	—	—	46	60	78	—	—	78	—	—	—

Номер образца	Характеристика исходного гидроксида	Температура прокаливания								
		393	623	773	973	1173	1323	1423	1573	
5	Сферические гранулы состава $Al_2O_3 \cdot 0,08P_2O_5 \cdot nH_2O$ , $S, м^2/г$ .	Псевдо-бемит, 30% аморф-ной фазы	$\gamma-Al_2O_3$ + аморф-ная фаза	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$40\% \alpha + \theta - Al_2O_3 + AlPO_4$
		541	598	620	342	322	112	87	7,9	
		40	-	-	46	60	73	-	-	
6	Сферические гранулы состава $Al_2O_3 \cdot 0,035P_2O_5 \cdot nH_2O$ получены пропиткой	Псевдо-бемит	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$\gamma$ + следы $\theta - Al_2O_3$	$\theta - 20\% \alpha - Al_2O_3$ + следы $\gamma$	$60\% \alpha + \theta - Al_2O_3 + AlPO_4$	
		297	343	362	220	181	133	58	7,6	
		46	-	51	-	60	73	109	-	

тую структуру и термическую устойчивость оксида алюминия. Термограммы образцов гидроксида алюминия приведены на рис. 2, величины поверхности продуктов термообработки, размер их частиц, количественный фазовый состав — в табл. 1.

Согласно рис. 2, термограммы всех образцов характеризуются наличием трех эндотермических эффектов, глубина которых определяется фазовым

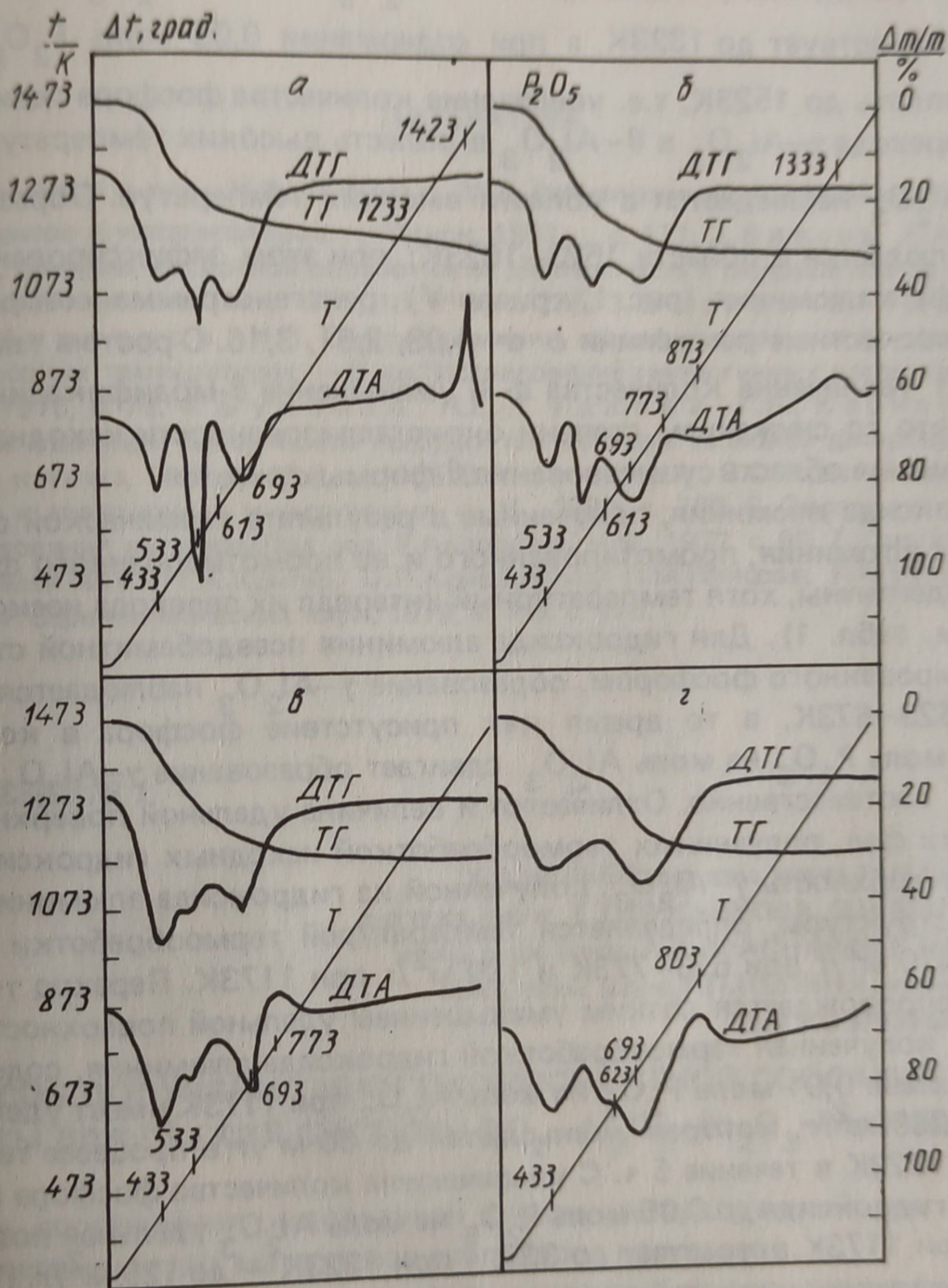


Рис. 2. Дериватограммы гидроксидов алюминия:  
а — г — образцы 1, 3, 4, 2, соответственно.

составом исходного гидроксида. Так, глубокие, четко выраженные эндотермические эффекты на термограмме гидроксида алюминия псевдобемитной структуры обусловлены его дегидратацией в три ступени [1]; одновременно с отщеплением воды происходит и перестройка псевдобемитной структуры в структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. табл. 1), которая существует вплоть до 1233K (рис. 2, а). Такой же ход термических превращений характерен и для других образцов гидроксида алюминия, полученных либо пептизацией смесью соляной и фос-

формной кислот с последующей формовкой, либо осаждением раствором аммиака из раствора нитрата алюминия, содержащего фосфорную кислоту. Однако следует заметить, что на термограммах этих образцов разделение эндотермических эффектов менее четкое, и сами эффекты более размыты. Это, вероятно, связано с фазовым составом исходного гидроксида алюминия, т.е. степенью его окристаллизованности, зависящей от количества вводимой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В образце, содержащем 0,01 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образующаяся  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  существует до 1323К, а при содержании 0,05 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — вплоть до 1523К, т.е. увеличение количества фосфора сдвигает экзотермический эффект перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в область высоких температур. Образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается в области высоких температур. Образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается в области 1523–1623К; при этом зафиксировано и появление фосфата алюминия (рис. 1, кривая V), рентгенограмма которого содержит межплоскостные расстояния с  $d = 4,08, 2,51, 3,16$ . С ростом температуры происходит увеличение количества  $\alpha$ - и уменьшение  $\theta$ -модификации. Следует отметить, что со снижением степени окристаллизованности исходного гидроксида алюминия область существования  $\theta$ -формы сужается.

Фазы оксида алюминия, полученные в результате термической обработки гидроксида алюминия, промотированного и не промотированного фосфором, в общем идентичны, хотя температурный интервал их перехода несколько различен (см. табл. 1). Для гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, не промотированного фосфором, образование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается при температуре 623–673К, в то время как присутствие фосфора в количестве 0,05–0,08 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сдвигает образование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в область 773–973К соответственно. Отличается и величина удельной поверхности промежуточных фаз, полученных термообработкой исходных гидроксидов. Так, удельная поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученной из гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, определяется температурой термообработки и составляет 435–470  $\text{м}^2/\text{г}$  при 623–773К и 190  $\text{м}^2/\text{г}$  при 1173К. Переход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\theta$ -форму сопровождается резким уменьшением удельной поверхности. Окись алюминия, полученная термообработкой гидроксида алюминия, содержащего в своем составе 0,01 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1173К имеет удельную поверхность 288  $\text{м}^2/\text{г}$ , которая уменьшается до 60  $\text{м}^2/\text{г}$  в процессе термообработки при 1323К в течение 5 ч. С увеличением количества фосфора в составе исходного гидроксида до 0,05 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  удельная поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 1173К возрастает до 335, при 1323К — до 125  $\text{м}^2/\text{г}$ . Примерно такие же величины удельной поверхности имеют и фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные прокалкой гидроксида алюминия, осажденного из раствора азотно-кислого алюминия в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Изучение изменения удельной поверхности исходных гидроксидов показало, что введение фосфорной кислоты на стадии формовки приводит к увеличению удельной поверхности сферических гранул. При дегидратации удельная поверхность возрастает и достигает максимального значения при температуре 773К для образца, содержащего 0,05 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  на моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее увеличение температуры прокалки способствовало уменьшению удельной поверхности. При пропитке воздушно-сухих гранул гидроксида алюминия

фосфорной кислотой (табл. 1, образец 6) наблюдается снижение удельной поверхности как гидроксида, так и продуктов его термообработки по сравнению с образцами, не содержащими фосфор.

Исследование размера первичных частиц образцов показало (см. табл. 1), что во всех рассмотренных случаях добавки фосфорной кислоты препятствуют росту первичных частиц, в результате чего вплоть до 1473К сохраняется высокодисперсная фаза оксида алюминия с размером кристаллитов порядка 70–80 Å.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. — Минск, 1971, с. 171.
2. Власов Е.А., Левицкий Э.А. Влияние кислотной обработки на дисперсность и фазовый состав окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1975, 16, № 1, с. 225.
3. Власов Е.А., Дерюжкина В.И., Мухленов И.П. Окись алюминия, модифицированная фосфорной кислотой, при высоких температурах. — В кн.: Исследование гетерогенных каталитических процессов. Л., 1976, с. 76.
4. Буянова Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона. — Кинетика и катализ, 1965, 6, № 6, с. 1085.
5. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М., 1982, с. 283.
6. Экспериментальные методы исследования катализа/Под ред. Р.Андерсона. — М., 1972, с. 89.
7. Структура аморфных гидрогелей Al(III)/Т.А.Кригер, О.П.Криворучко, Л.М.Плясова, Р.А.Буянов. — Изв. СО АН СССР. Серия химических наук, 1979, № 7/3, с. 126.