

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКОФOSФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ  
И ИХ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Одним из методов получения новых цеолитных материалов является изоморфное замещение кремния внутри кислородных тетраэдров на фосфор [1]. Согласно литературным данным [5], получены алюмосиликофосфаты со структурой цеолита типа А, в которых содержание фосфора не превышает 10 %. Авторами [5] отмечено, что для цеолитных структур типа X заметного внедрения фосфора в структуру не наблюдается. Синтез фосфатных цеолитов описан в единственном источнике [5], поэтому многие вопросы, касающиеся получения и свойств этих соединений, рассмотрены недостаточно.

Целью данной работы явилось получение алюмосиликофосфатов цеолитной структуры и исследование их адсорбционно-структурных свойств. В качестве реагентов для синтеза алюмосиликофосфатов послужили алюмофосфатный гель, полученный согласно данным [2], жидкое стекло и различные типы органических аминов и четвертичных аммонийных оснований. Синтез осуществляли в гидротермальных условиях при температуре 125 °С в течение 40 ч. Кристаллические алюмосиликофосфаты отделяли от маточного раствора, промывали водой, сушили до постоянного веса и подвергали термообработке при температуре 400–600 °С с целью удаления органических включений из объема микроструктурных пор. Полученные образцы анализировали на содержание основных компонентов по известным методикам [3].

Идентификацию кристаллических алюмосиликатофосфатов проводили с использованием рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3 на медном излучении. ИК-спектры записывали на спектрофотометре SPECORD 751 R в интервале частот 400–1300 см<sup>-1</sup> с применением методики прессования образцов с КВч. Исследование адсорбционно-структурных свойств выполняли с использованием весового метода на вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена. Образцы активизировали в вакууме при 250–350 °С в течение 10 ч. Конечный вакуум составлял 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.

В табл. 1 представлены данные о химическом составе исходной смеси и продуктов кристаллизации, а также тип кристаллической структуры, установлен-

ный согласно рентгенофазовому анализу. Как видно из таблицы, с увеличением  $P_2O_5$  в исходной смеси при постоянном  $SiO_2/Al_2O_3$  количество фосфора в структуре алюмосиликофосфатов возрастает. При этом мольное содержание  $P_2O_5$  на 1 моль  $Al_2O_3$  может составлять приблизительно от 0,3 до 0,5. Характерно, что не наблюдается образование цеолитных структур с более высоким содержанием фосфора в изоморфно-замещенном виде (см. табл. 1), т.е. имеет место экстремальная зависимость количества фосфора в структуре алюмосиликофосфата от количества  $P_2O_5$  в исходной смеси.

Согласно рентгенофазовому анализу, полученные образцы различны по своей кристаллической структуре. Дифрактограммы образцов 1–3 идентичны и соответствуют дифрактограммам цеолитов типа А. Образцы 5–7 имеют структуру типа X, поскольку межплоскостные расстояния на их дифрактограммах аналогичны межплоскостным расстояниям на дифрактограммах цеолитов типа X [1].

Следует заметить, что тип образующейся кристаллической структуры определяется главным образом природой и свойствами органических оснований, которые, согласно литературным данным [6], выполняют структурно-направляющую роль в процессе синтеза. ИК-спектры полученных образцов обладают спецификой, заключающейся в смещении валентной полосы поглощения в высокочастотную область (рис. 1). Это может стать доказательством изоморфного замещения кремния на фосфор [4]. Возможность такого замещения внутри кислородных тетраэдров обусловлена близостью суммы ковалентных радиусов  $2Si$  в  $SiSiO_4$  ( $0,84 \text{ \AA}$ ) к сумме радиусов фосфора и алюминия [ $0,86 \text{ \AA}$ ], а также полной аналогией кристаллических модификаций  $SiO_2$  и безводного алюмофосфата. На рис. 2, а–в представлены изотермы адсорбции

Таблица 1

Условия синтеза и результаты исследования алюмосиликофосфатов

Мольный состав смеси		Результаты исследования		Тип кристаллической структуры
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{P_2O_5}{Al_2O_3}$	количество фосфора, %	брутто-состав кристаллических алюмосиликофосфатов	
2,2	0,5	12,0	$0,66Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,62SiO_2 \cdot 0,33P_2O_5 \cdot 5,5H_2O$	Тип А (РА-1)
2,2	0,8	16,4	$0,75Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,43SiO_2 \cdot 0,45P_2O_5 \cdot 4,9H_2O$	—РА-2
2,2	1,2	20,3	$0,91Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,28SiO_2 \cdot 0,56P_2O_5 \cdot 3,8H_2O$	—РА-3
2,2	1,5	13,7	$0,82Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,59SiO_2 \cdot 0,39P_2O_5 \cdot 4,6H_2O$	Не идентифицирован
3,2	0,6	6,8	$0,69Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,28SiO_2 \cdot 0,20P_2O_5 \cdot 5,6H_2O$	ТИПХ (РХ-1)
3,2	0,9	10,7	$0,87Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,85SiO_2 \cdot 0,29P_2O_5 \cdot 4,8H_2O$	—РХ-2
3,2	1,2	17,3	$1,03Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,65SiO_2 \cdot 0,46P_2O_5 \cdot 2,7H_2O$	—РХ-3
3,2	1,5	11,4	$1,01Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,92SiO_2 \cdot 0,37P_2O_5 \cdot 3,1H_2O$	Не идентифицирован

паров воды, двуокиси углерода и кислорода для двух типов кристаллических алюмосиликофосфатов — РА (тип цеолита А) и РХ (тип цеолита Х).

Согласно полученным изотермам, адсорбционные свойства синтезированных образцов аналогичны адсорбционным свойствам изоструктурных цеолитов NaA и NaX [5]. Адсорбционные кривые (рис. 2, а–в) характеризуются крутым подъемом в области малых давлений адсорбента, что свидетельствует о наличии развитой системы микропор. Однако предельные величины адсорбции для образцов РА и РХ несколько ниже, чем для идентичных цеолитов, не содержащих фосфора. Причем увеличение количества изоморфно-замещенного фосфора в узлах кристаллической решетки снижает сорбционные объемы алюмосиликофосфатов по воде, кислороду и углекислому газу (см. рис. 2 а–в). Однако сорбционная способность полученных образцов сохраняется в широком температурном интервале, в то время как цеолиты NaA и NaX при повы-

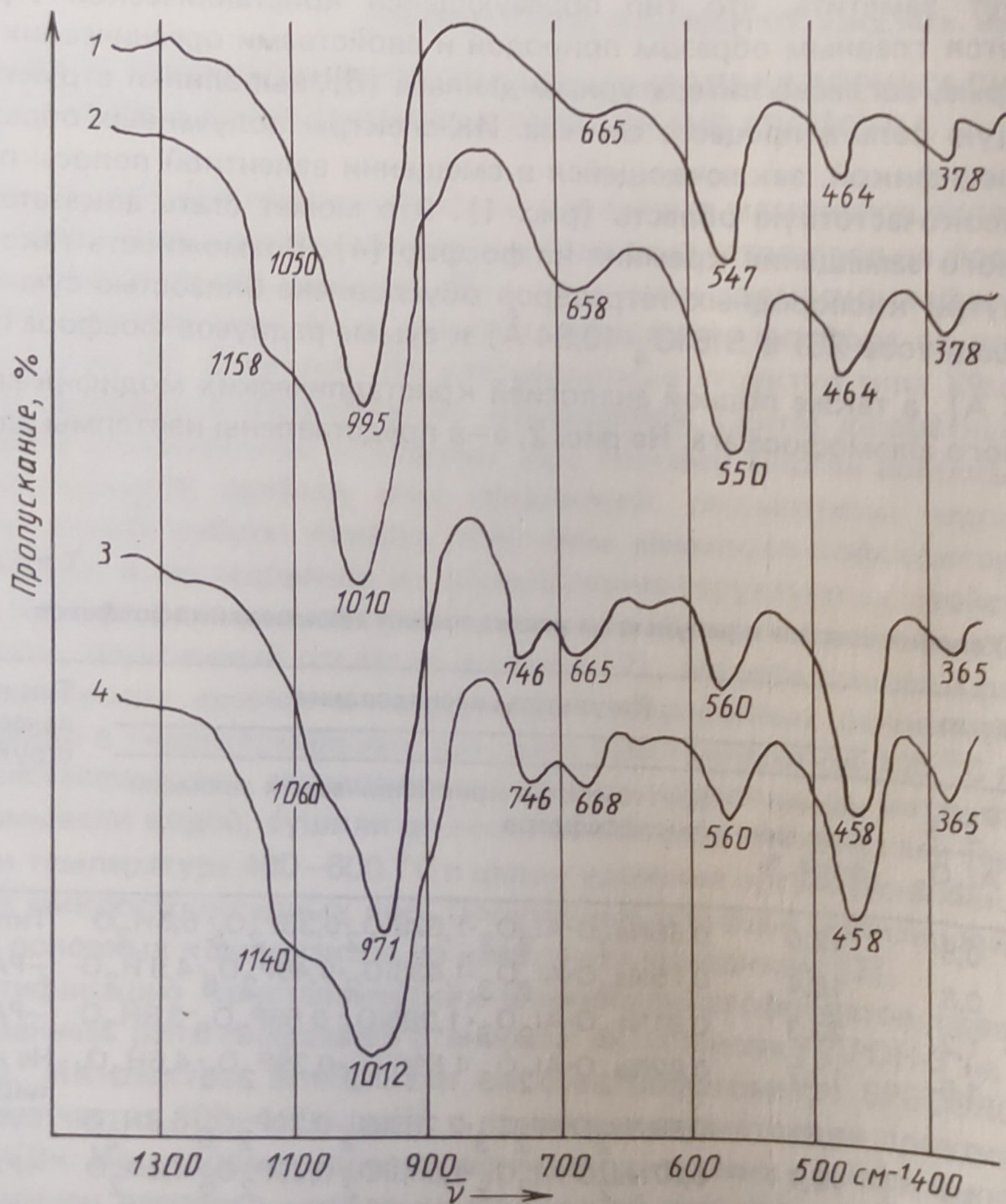


Рис. 1. ИК-спектры алюмосиликофосфатов и цеолитов NaA и NaX в области 400–1300 см<sup>-1</sup>:  
1 — цеолит NaA; 2 — алюмосиликофосфат (тип А); 3 — цеолит NaX; 4 — алюмосиликофосфат (тип Х).

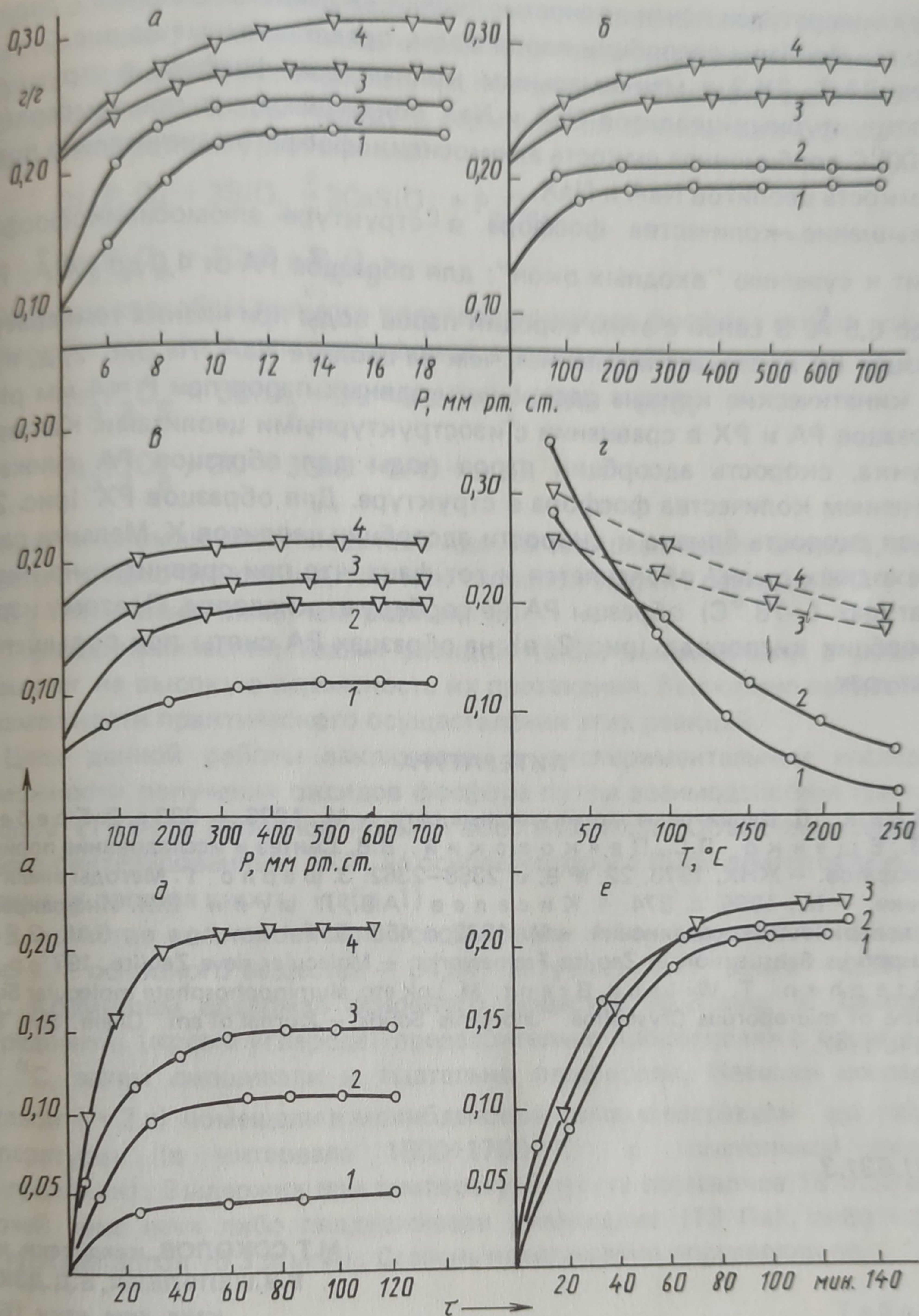


Рис. 2. Адсорбционно-структурные свойства кристаллических алюмосиликофосфатов:

а — изотермы паров воды на образцах РА и РХ, 293 К: 1 — РА-3, 2 — РА-1, 3 — РХ-3, 4 — РХ-1; б — изотермы сорбции CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на образцах РХ: 1 — адсорбция O<sub>2</sub>, РХ-3, 90 К, 2 — адсорбция O<sub>2</sub>, РХ-1, 90 К, 3 — адсорбция CO<sub>2</sub>, РХ-3, 195 К, 4 — адсорбция CO<sub>2</sub>, РХ-1, 195 К; в — изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на образцах РА при 298 К: 1 — РА-3, 2 — РА-1, 3 — РА-3, 4 — РА-1; г — изобары адсорбции паров воды: 1 — цеолит NaX, 2 — цеолит NaA, 3 — РА-3, 4 — РА-1; д — кинетика адсорбции паров воды на образцах РА и цеолите NaA: 1 — РА-3, 2 — РА-2, 3 — РА-3, 4 — NaA; е — кинетика адсорбции паров воды на образцах РХ и цеолите NaX: 1 — РХ-3, 2 — цеолит NaX, 3 — РХ-1.

шенных температурах почти полностью теряют свои адсорбционные свойства (рис. 2, г). Изобары адсорбции паров воды, представленные на рис. 2, г, для образцов РА-3, РХ-3 с максимальным количеством фосфора в структуре и для изоструктурных цеолитов NaA и NaX показывают, что при температурах выше 100°C сорбционная емкость алюмосиликофосфатов значительно превосходит емкость цеолитов NaA и NaX.

Повышение количества фосфора в структуре алюмосиликофосфатов приводит к сужению "входных окон": для образцов РА от 4,0 до 3,4 Å; РХ — от 7,2 до 6,5 Å. В связи с этим сорбция паров воды при низких температурах на образцах РА протекает медленнее, чем на цеолите NaA. На рис. 2, д, е приведены кинетические кривые адсорбции водяных паров при  $P = 4$  мм рт. ст. для образцов РА и РХ в сравнении с изоструктурными цеолитами. Как видно из рисунка, скорость адсорбции паров воды для образцов РА снижается с увеличением количества фосфора в структуре. Для образцов РХ (рис. 2, е) указанная скорость близка к скорости адсорбции цеолитов X. Малыми размерами "входных окон" объясняется и тот факт, что при сравнительно низких температурах ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) образцы РА не сорбируют кислород. Поэтому изотермы адсорбции кислорода (рис. 2, в) на образцах РА сняты при повышенных температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б р е к Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М., 1976. — 333 с.
2. Г р е б е н ь - к о Н.В., Е щ е н к о Л.С., П е ч к о в с к и й В.В. Синтез и исследование пористых алюмофосфатов. — ЖНХ, 1976, 22, № 9, с. 2358—2362.
3. Ш а р л о Г. Методы аналитической химии. — М., 1966, с. 874.
4. К и с е л е в А.В., Л ы г и н В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М., 1972, с. 458.
5. F l a n i g e n E.M., G r o s e R.W. Phosphorus Sabstitution in Zeolite Frameworks. — Molecular sieve Zeolite, 1971, p. 76—101.
6. S t e p h e n T. W i l s o n, B r e n t M. L o k e t c. aluminophosphate molecular Sieves: a new Class of microporous Crystalline Inorganic Solids. — Journal of am Chem. Sos, 1982, p. 104-1146-1147.