

Л.К.ОСТРОВСКИЙ, Н.В.ГРЕБЕНЬКО,
канд-ты техн. наук (БТИ)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОХРОМФОСФАТОВ

В литературе имеется большое количество работ, посвященных применению соосажденных систем гидроокисей хрома с другими металлами в качестве катализаторов, сорбентов и носителей каталитически активных масс. Сведения относительно получения и применения для вышеуказанных целей фосфатных соосажденных систем на основе фосфата хрома в литературе весьма ограничены. Настоящая статья посвящена изучению влияния условий получения алюмохромфосфатов на их физико-химические свойства.

Алюмохромфосфаты получали методом химического соосаждения из растворов солей хрома (III), алюминия и фосфорной кислоты. В качестве осадителей использовали мочевины и водный раствор аммиака. По способам получения все синтезированные фосфаты условно разделили на аморфные (выделенные в системе соль хрома (алюминия) — фосфорная кислота — аммиак — вода) и гелеобразные (полученные по схеме раствор — золь — гель — ксерогель). Отношение хрома и алюминия в исходной реакционной смеси варьировали от 0,025 до 0,3 (в пересчете на окислы), а фосфорную кислоту вводили в количестве 5,5 — 72 % от стехиометрически необходимого.

Дальнейшая обработка свежеприготовленного осадка алюмохромфосфата состояла в старении, промывке дистиллированной водой или спиртом до отрицательной реакции на посторонние анионы с последующей сушкой при 90—100 °С и термообработкой при заданных температурах.

Алюмохромфосфаты получали также с применением гидротермальной обработки осадков. Для этого гидрогель алюмохромфосфата, помещенный в тефлоновые ампулы, выдерживали в автоклаве при 150 °С в течение 3 ч, после чего сушили и прокаливали. Хром в синтезированных фосфатах определяли перманганатометрически, алюминий — методом обратного титрования по трилону Б, фосфор — весовым методом; удельную поверхность алюмохромфосфатов — хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [1].

Условия получения и некоторые физико-химические свойства алюмохромфосфатов приведены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что свойства образца, полученного совместным осаждением мочевиной из азотно-кислых солей алюминия и хрома в присутствии фосфорной кислоты, отличаются от свойств механической смеси

Физико-химические свойства индивидуальных
и двойных фосфатов хрома и алюминия

Номер образ- ца*	Условия синтеза			Результаты исследований			
	состав твердой фазы, мас. %		способ получе- ния	$S_{уд}$, м ² /г	температура кристаллиза- ции T°, C	состав твердой фазы после нагревания до температуры кристал- лизации	
	AlPO ₄	CrPO ₄				AlPO ₄	CrPO ₄
1	100	0	Осаждение мочевинной	290	1060	Тридимит	—
2	0	100	—''—	280	960		β -CrPO ₄
3	50	50	—''—	360	920;	AlPO ₄	β -CrPO ₄
4*	50	50	Механиче- ское смеше- ние	285	1000	Тридимит	β -CrPO ₄

* Образец получен механическим смешением предварительно измельченных образцов 1 и 2, взятых при отношении AlPO₄ : CrPO₄ = 1.

CrPO₄ и AlPO₄. Как видно из табл. 1, удельная поверхность механической смеси CrPO₄ и AlPO₄ незначительно отличается от $S_{уд}$ компонентов смеси. В случае же осажденных образцов алюмохромфосфатов наблюдается увеличение $S_{уд}$ на 26 % по сравнению с их механической смесью. Кроме того, как показали результаты термического и рентгенофазового анализов, для соосажденных образцов характерно понижение температур кристаллизации CrPO₄ и AlPO₄, а также появление при 1000 °C высокотемпературной модификации фосфата хрома (α - CrPO₄) (см. табл. 1). На основании полученных данных можно предположить, что в системе Cr(NO₃)₃ - Al(NO₃)₃ - H₃PO₄ - осадитель - H₂O имеет место взаимодействие, в результате которого образуются твердые растворы фосфата хрома в фосфате алюминия или наоборот, в зависимости от соотношения исходных компонентов. Полученные данные о влиянии соотношения компонентов на величину удельной поверхности алюмохромфосфатов представлены в табл. 2 и на рис. 1. Из них следует, что с увеличением в системе AlPO₄ - CrPO₄ мольного содержания CrPO₄ для аморфных и гелеобразных образцов наблюдается уменьшение удельной поверхности, причем наиболее существенное у гелеобразных хромфосфатов. При содержании CrPO₄ выше 50 % получают гелеобразные образцы с очень низкой $S_{уд}$, что, очевидно, обусловлено особенностью формирования текстуры гидрогеля фосфата хрома при термообработке [2].

В отличие от гелеобразных соосажденных алюмохромфосфатов в случае аморфных образцов состав не оказывает столь существенного влияния на величину удельной поверхности конечного продукта. В данном случае образуется хлопьевидный осадок, который при перемешивании диспергируется в растворе. При этом образуются участки неоднородности, наличие которых благоприятно сказывается на их агрегации. В результате текстура аморфных

Зависимость $S_{уд}$ термообработанных при 350 °С алюмохромфосфатов от содержания алюминия и хрома в образце ($Al_xCr_{1-x}/PO_4 = 1$)

Номер образ-ца*	Условия синтеза			Результаты исследований					
	содержание метал-лов в растворе, мол. %		рН осаждения	состав твердой фазы, мас. %			вид осадка		
	Al	Cr		Al_2O_3	Cr_2O_3	P_2O_5	аморф-ный	гелеобраз-ный	
			$S_{уд}, м^2/г$						
1	100	0	7,0	41,8	0	58,2	130	320	
2	75	25	7,0	31,3	12,9	55,8	120	120	
3	50	50	7,0	20,9	25,8	53,3	110	30	
4	25	75	7,0	10,4	38,8	50,8	98	15	
5	0	100	7,0	0	51,7	48,3	66	10	

* Гидрогели алюмохромфосфатов отмыты дистиллированной водой до отсутствия ионов NO_3^- (реакция с дифениламином).

алюмохромфосфатов формируется из крупных частиц и агрегатов приблизительно одинаковых размеров и, как свидетельствуют данные табл. 2 и рис. 1, состав оказывает незначительное влияние на $S_{уд}$ соосажденных аморфных фосфатов алюминия и хрома.

Из приведенных результатов следует, что, как и в случае фосфата хрома [2], для регулирования пористой текстуры алюмохромфосфатов необходима дополнительная обработка. С этой целью были изучены возможности гидротермального модифицирования текстуры алюмохромфосфатов. Результаты исследования влияния соотношения компонентов аморфных и гелеобразных алюмохромфосфатов, гидротермально обработанных при 150 °С в течение 3 ч, на величину их удельной поверхности представлены в табл. 3 (Т прокалки ксерогеля 350 °С, $Al_xCr_{1-x}/PO_4 = 1$) и на рис. 2. Согласно полученным данным, удельная поверхность образцов, как аморфных, так и гелеобразных, после гидротермальной обработки значительно увеличивается. По мере роста количества $CrPO_4$ в системе $AlPO_4-CrPO_4$ наблюдается, особенно в случае гелеобразных образцов, резкое увеличение $S_{уд}$. Из экспериментальных данных следует, что при гидротермальном модифицировании гидрогеля алюмохромфосфата обогащенным $CrPO_4$ происходят более заметные изменения текстуры, чем в случае $AlPO_4$. Очевидно, гидротермальная обработка высокодисперсных частиц $CrPO_4$, рассредоточенных среди крупных глобул $AlPO_4$, ведет к их укрупнению и агрегации в рыхлые образования с упрочненными связями, устойчивыми к капиллярной контракции и развивающимися в процессе сушки вещества. Подобные образования $CrPO_4$ оказывают определяющее влияние на величину $S_{уд}$ с ростом его содержания в образце. Гидротермальная обработка гидрогеля с повышенным содержанием $AlPO_4$ ведет к понижению $S_{уд}$. Следовательно, варьируя соотношением Al_2O_3/Cr_2O_3 , можно получить ряд текстур, отличающихся сорбционным объемом, радиусом пор и $S_{уд}$. Проведение аналогичных исследований для аморфных образцов показало,

что в гидротермальных условиях для них характерны превращения, аналогичные гелеобразным алюмохромфосфатам (см. табл. 3, рис. 2). Однако эффективность гидротермальной обработки аморфных образцов по сравнению с гелеобразными значительно снижается. Причина этого явления обусловлена механизмом формирования аморфных осадков. Согласно предполагаемому выше механизму, осаждение аморфных фосфатов металлов из водных раство-

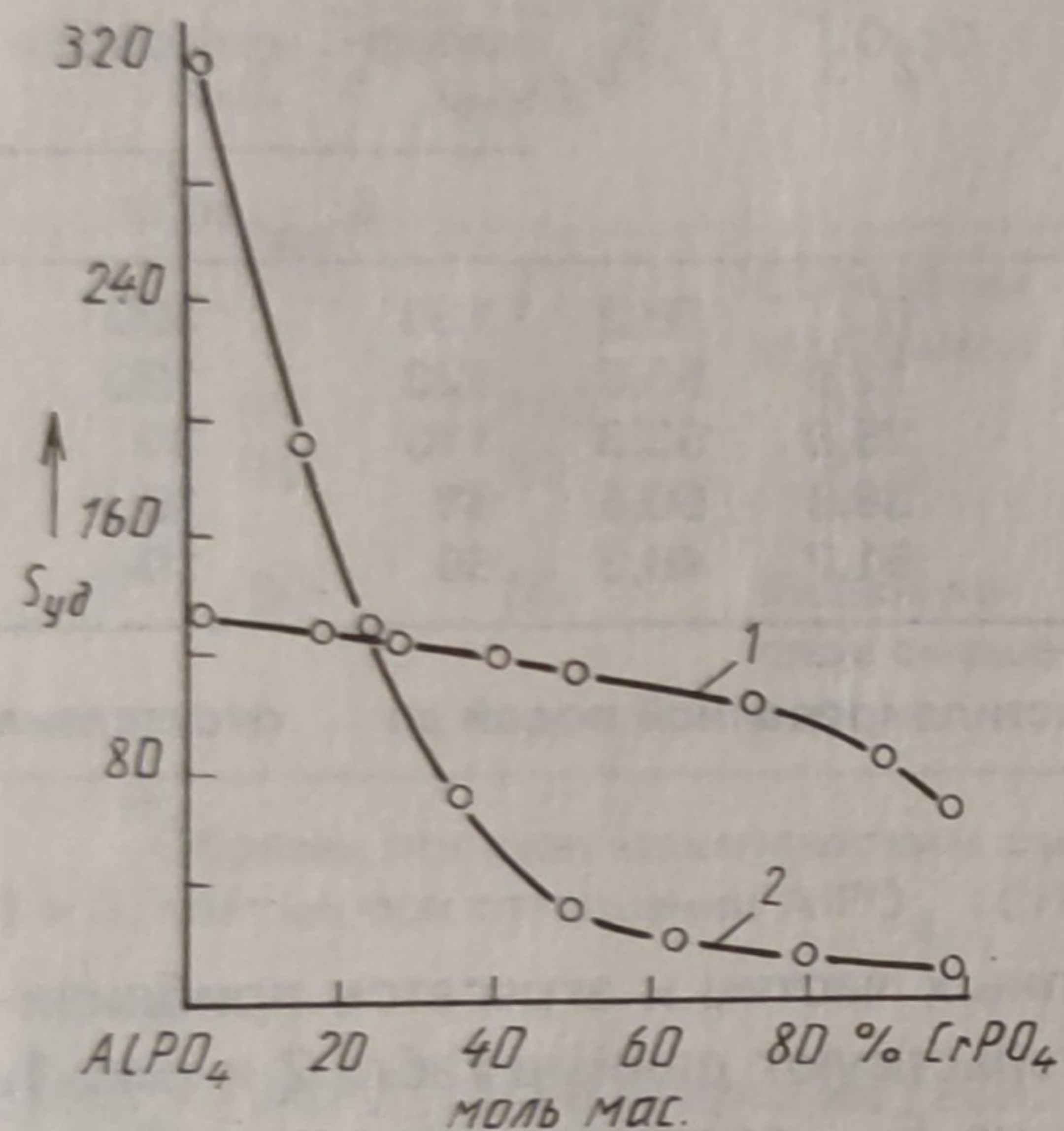


Рис. 1. Изменение удельной поверхности соосажденных образцов, термообработанных при 350°C в зависимости от соотношения компонентов:
1 — для аморфных образцов;
2 — гелеобразных.

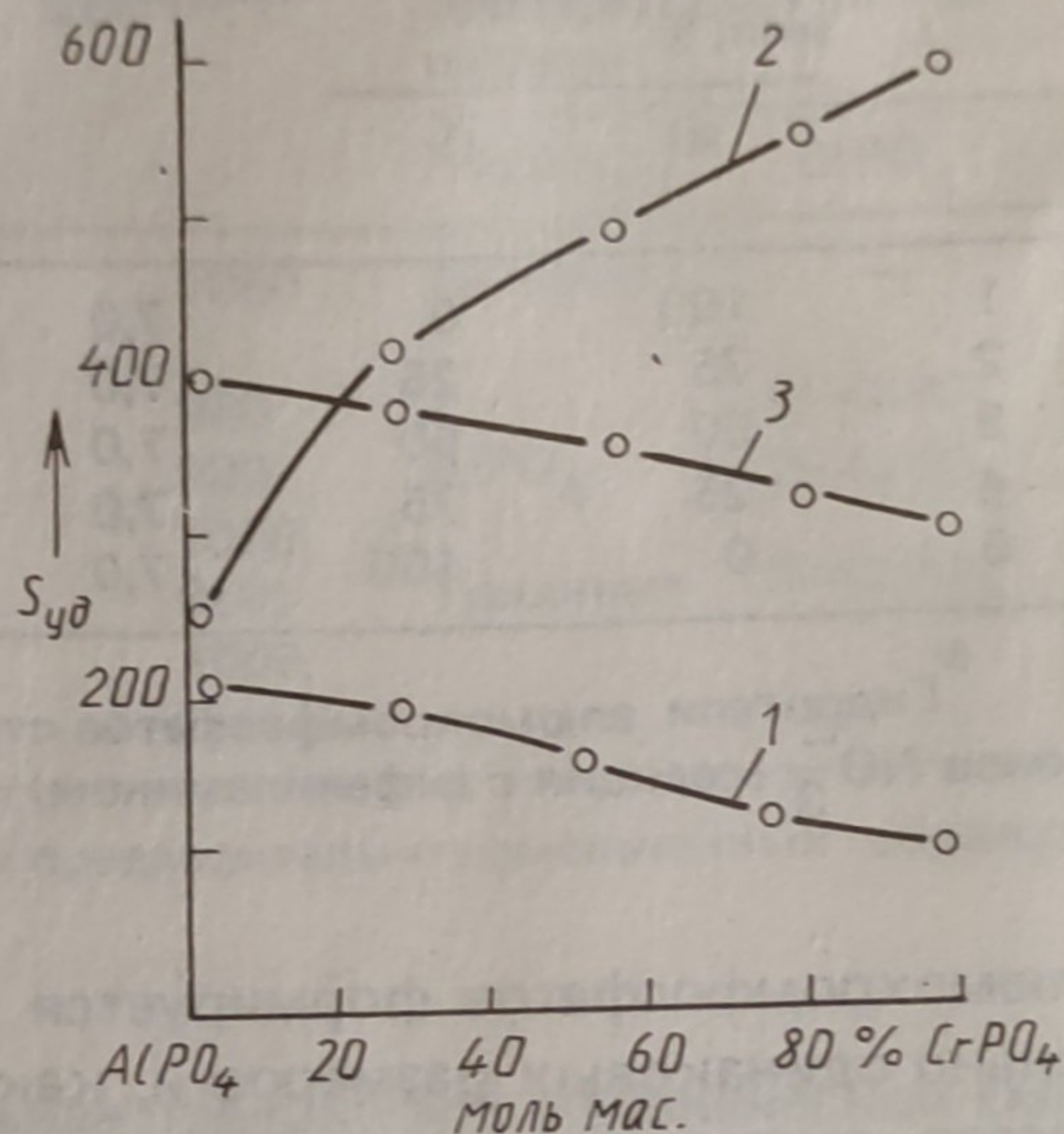


Рис. 2. Изменение удельной поверхности соосажденных образцов, обработанных гидротермально при 150°C:
1 — для аморфных образцов, прокаленных при 350°C; 2, 3 — для гелеобразных, прокаленных при 250 и 350°C, соответственно.

Таблица 3

Зависимость $S_{уд}$ алюмохромфосфатов, подвергнутых гидротермальной обработке от содержания алюминия и хрома в образце

Номер образца*	Условия синтеза			Результаты исследований					
	содержание металлов в растворе, мол. %		рН осаждения	состав твердой фазы, мас. %			вид осадка		
	Al	Cr		Al_2O_3	Cr_2O_3	P_2O_5	аморфный	гелеобразный	
								$S_{уд}, м^2/г$	
1	100	0	7,0	41,7	0	58,3	205	400	
2	75	25	7,0	31,5	12,9	55,7	160	380	
3	50	50	7,0	20,7	25,9	53,4	155	360	
4	25	75	7,0	10,6	38,5	50,9	145	340	
5	0	100	7,0	0	51,5	48,5	100	300	

* Гидрогели алюмохромфосфатов перед гидротермальной обработкой отмыты дистиллированной водой до отсутствия ионов NO_3^- (реакция с дифениламином).

ров его солей и фосфорной кислоты водным раствором аммиака способствует образованию глобул, образующих после термообработки крупнопористую текстуру, которая, как показали исследования, незначительно подвержена гидротермальному воздействию.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при взаимодействии солей хрома и алюминия, фосфорной кислоты и осадителя образуются двойные алюмохромфосфаты, которые, вероятно, в свою очередь образуют ряд твердых растворов, обладающих пористой структурой. Состав последних определяется соотношением катионов и фосфора в растворе. На величину $S_{уд}$ ксерогелей двойных фосфатов хрома и алюминия определяющее влияние оказывает фосфат хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянова Н.Е., Гудкова Г.В., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой адсорбции аргона. — Кинетика и катализ. 1965, 6, № 6, с. 1085.
2. Влияние способов приготовления фосфатов хрома на их адсорбционно-структурные свойства/В.В.Печковский, Л.С.Ещенко, Н.В.Гребенько, Л.К.Островский.—Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1981, 17, № 2, с. 333.