

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ БОРАЛЮМООКИСНЫХ ПРОДУКТОВ

Боралюмоокисные продукты широко используются в качестве катализаторов, носителей каталитически активных веществ и адсорбентов [1, 2, 3]. В работах [4, 5] указывается, что величина удельной поверхности пористых продуктов в значительной мере зависит от метода получения. Представляет интерес сопоставить характеристики получаемых продуктов в зависимости от способа их получения и, в частности, методами нейтрализации и гомогенного осаждения.

Боралюмоокисные продукты (образцы серии 1) были получены путем добавления ~ 10 М раствора аммиака к растворам H_3BO_3 и $Al(NO_3)_3$ (прямой порядок сливания растворов) или при замене порядка сливания на противоположный — в обоих случаях до $pH=8,2$ при продолжительности сливания растворов 30 мин. Мольное отношение $Al(NO_3)_3:H_3BO_3$ в растворах для осаждения составляло от 0,67 до 4,5. Образовавшиеся объемные осадки отделяли от маточного раствора на воронке Бюхнера и сушили до постоянной массы при $110-120^\circ C$. Гомогенное осаждение боралюмоокисных продуктов проводили в присутствии мочевины. Реакционную смесь, содержащую азотнокислый алюминий, борную кислоту и мочевины в заданном соотношении, помещали в термостатируемый сосуд и выдерживали при температуре $100-120^\circ C$ до образования геля (образцы серии 2а). В ряде опытов сосуд был снабжен обратным холодильником (образцы серии 2б). Предварительно было установлено, что отмывка получаемых продуктов водой от посторонних ионов ведет к потере окиси бора. Основной примесью в получаемых осадках, согласно их рентгенограмм, является нитрат аммония, для удаления которого и других примесей осадки выдерживали на воздухе при температуре $300^\circ C$ в течение 5 часов. Полученные продукты, при необходимости, прокаливали при $500, 800$ и $1000^\circ C$ в течение 5 часов.

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [6] и упрощенным методом по адсорбции воздуха [7].

Как видно из таблицы, при осаждении аммиаком из растворов H_3BO_3 и $Al(NO_3)_3$ получены продукты с развитой поверхностью, величина которой существенно зависит от содержания окиси бора, среды осаждения и температуры прокаливания. Увеличение содержания окиси бора приводит к снижению величины удельной поверхности образцов. При проведении осаждения в кислой среде, т. е. при прямом порядке сливания растворов, поверхность образцов больше, чем при осаждении в щелочной среде, что согласуется с утверждениями [4] об образо-

вании более гидрофобных глобул с крупнопористой структурой и меньшей поверхностью образцов в щелочной среде по сравнению с кислотой. Как видно из таблицы, повышение температуры прокаливания до 800 и 1000° С приводит к снижению удель-

Влияние условий получения и термической обработки на величину удельной поверхности боралюмоокисных продуктов ($S_{уд.}$, м²/г)
а) осажденных аммиаком (образцы серии 1)

№ образца	Al ₂ O ₃ : B ₂ O ₃ в исходном растворе	Порядок сливания	Al ₂ O ₃ : B ₂ O ₃ в сухом образце	Температура обработки, °С		
				500	800	1000
1	4,5	Прямой	5,5	548	348	105
2	4,5	Обратный	5,44	455	333	81
3	3,0	Прямой	3,25	574	374	52
4	3,0	Обратный	3,26	531	347	54
5	1,5	Прямой	1,61	480	131	43
6	1,5	Обратный	1,58	460	75	20
7	1,0	Прямой	1,06	585	84	32
8	1,0	Обратный	1,11	386	75	31
9	0,67	Прямой	0,71	194	48	не акт.
10	0,67	Обратный	0,72	130	72	9

б) осажденных мочевиной (образцы серии 2а и 2б)

№ образца	Образцы	Температура обработки, °С							
		300		500		800		1000	
		2а	2б	2а	2б	2а	2б	2а	2б
1	Al ₂ O ₃	792	679	514	404	238	284	13	25
2	Al ₂ O ₃ +5% B ₂ O ₃	713	573	560	428	523	313	138	78
3	Al ₂ O ₃ +10% B ₂ O ₃	760	570	514	481	575	382	34	81
4	Al ₂ O ₃ +15% B ₂ O ₃	443	672	680	520	404	419	20	66
5	Al ₂ O ₃ +30% B ₂ O ₃	356	698	810	600	108	116	не акт.	45
6	Al ₂ O ₃ +40% B ₂ O ₃	593	611	805	463	70	52	»	35
7	Al ₂ O ₃ +50% B ₂ O ₃	638	476	582	465	30	42	»	13

ной поверхности образцов, возрастающему с увеличением содержания окиси бора в образцах.

Отметим, что осаждение боралюмоокисных продуктов аммиаком приводит к неполному соосаждению H₃BO₃. Применение мочевины позволяет получать осадки с заданным содержанием окиси бора, совпадающим с его содержанием в исходном растворе, за счет осаждения геля по всему объему исходного раствора.

При гомогенном осаждении (см. таблицу) также получают продукты с развитой поверхностью. При этом максимальные величины удельной поверхности характерны для образцов с содержанием B₂O₃ 30—40% масс. при температуре прокалики 500° С. Повышение температуры прокалики ведет к снижению

удельной поверхности, особенно резко при 1000° С и содержаниях B₂O₃ ≥ 30% масс.

Следует отметить, что образцы, полученные по методу гомогенного осаждения в сосуде с обратным холодильником (серия 2б) и прокаленные при 500 и 800° С, имеют меньшие удельные поверхности, чем образцы, полученные без обратного холодильника (серия 2а). После прокалики при 1000° С величина удельной поверхности образцов серии 2б в основном оказывается более высокой, чем серия 2а, и сравнима с $S_{уд}$ образцов серии 1.

Рассмотрение термограмм образцов, содержащих ~10% масс. B₂O₃ позволяет установить у образцов серии 2б и серии 1 наличие низкотемпературного эндоэффекта при 140—160° С (несмотря на то, что перед съемкой термограмм образцы предварительно термообработывают при 300° С), и отсутствие низкотемпературного эндоэффекта для образца 2а.

Так как рентгенограммы сухих образцов всех серий не имеют линий кристаллической фазы (за исключением NH₄NO₃ формы IV), можно полагать, что в условиях синтеза образцов серии 1 и 2б образуется скрытокристаллическая форма гидроксидной алюминия. Это проявляется на термограммах (рис. 1, кривые 1 и 3) в виде низкотемпературного эндоэффекта, а также в меньшей величине удельной поверхности в сравнении с образцами серии 2а при 500 и 800° С.

Эндотермический эффект при 440—470° С наблюдается у образцов всех серий и может быть связан с удалением гидроксидных групп с последующим образованием мелкодисперсной γ-Al₂O₃, которая рентгенографически не регистрируется. Экзотермические эффекты при 890, 930 и 920° С на кривых 1, 2, и 3 рис. 1 соответствуют кристаллизации бората алюминия состава 9Al₂O₃·2B₂O₃, линии которого видны на рентгенограммах образцов всех серий после прокалики при 1000° С. Термограмма образца серии 2а (кривая 2, рис. 1) имеет экзоэффекты при 860 и 1180° С. Интерпретация эффекта при 860° С затруднительна, так как на рентгенограмме этого образца после прокаливания при 1000° С, кроме линий 9Al₂O₃·2B₂O₃, отмечаются очень широкие нечеткие линии. Возможно это пик укрупнения кристаллов γ-Al₂O₃. Экзоэффект при 1180° С можно отнести к переходу окиси алюминия в α-Al₂O₃, что подтверждается рентгенограммой образца 3 серии 2а при 1200° С, где наряду с 9Al₂O₃·2B₂O₃ появляются линии фазы α-Al₂O₃, в то время как у образцов 1 серии 1 и 3 серии 2б экзоэффекта в области высоких температур нет, как нет и линий фазы α-Al₂O₃ у этих образцов, прокаленных при 1200° С. Таким образом, условия синтеза образцов серии 1 и 2б позволяют получать продукты, более устойчивые к переходу окиси алюминия в α-форму по сравнению с продуктами серии 2а, чем очевидно и объясняется большая величина их удельной поверхности после прокалики при 1000° С.

Значительное влияние на величину поверхности оказывает рН осаждения. Проведение опытов по гомогенному осаждению до различных значений рН показало (график рис. 2), что при понижении рН осаждения до 4,0 происходит возрастание удельной поверхности полученных продуктов. При дальнейшем снижении рН осаждения удельная поверхность продуктов падает.

Известно [5], что получение продуктов во все более кислой среде способствует возрастанию их $S_{уд}$. Однако при значитель-

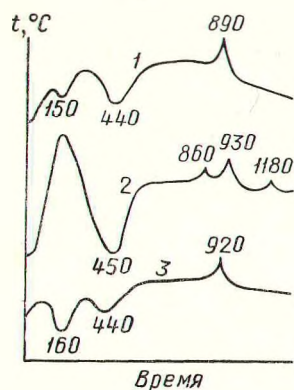


Рис. 1. Термограммы боралюмоокисных образцов:

1 — для образца 1 серии 1; 2 — для образца 3 серии 2а; 3 — для образца 3 серии 2б

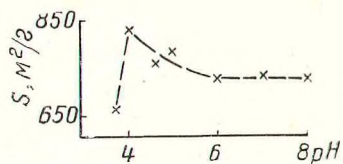


Рис. 2. Влияние рН осаждения на удельную поверхность образца 5 серии 2а, прокаленного при 500°С

ном уменьшении рН степень нейтрализации и степень полимеризации снижаются в такой мере, что образуются агрегаты с непрочным каркасом, термическая обработка которых приводит к получению продуктов с низкой удельной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко Н. Ф., Табулина Л. В., Васильева З. Н., Эфрос М. Д. Влияние окиси бора на каталитические свойства и природу поверхности окиси алюминия. — Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 4, с. 946—952.
2. Шарков А. В. Разработка и исследование катализаторов конверсии окиси углерода с водяным паром в кипящем слое. Автореф. Дис. канд. техн. наук. — Ленинград, 1978, —138 с.
3. Ермоленко Н. Ф., Табулина Л. В., Эфрос М. Д. Сорбционные свойства системы $Al_2O_3-B_2O_3$. — Изв. АН БССР, 1974, № 6, с. 111—114.
4. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. — Минск: Наука и техника, 1971. —373 с.
4. Дзисько В. А., Карнаухова А. П., Тарасова Д. В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. — Новосибирск: Наука, 1978. —384 с.

6. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаухова А. П. Определение удельной поверхности по адсорбции аргона. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 1085—1091.

7. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха. — Изв. АН СССР, 1961, № 10, с. 1884—1887.

Т. Е. Керхер, Б. С. Коган

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО БОРА

В статье рассмотрен современный способ магнийтермического получения аморфного бора, восстановление борного ангидрида магнием, идентификация фазового состава спека. Показаны закономерности сернокислотного разложения спека и окисленного полиборида магния.

Введение

Магнийтермический метод получения бора аморфного, разработанный в УНИХИМе [1], сохраняет свое значение до настоящего времени и не претерпел существенных изменений. Сущность его заключается в следующем: борный ангидрид смешивают с металлическим магнием при мольном соотношении $Mg:B_2O_3=1,61:1$ и подвергают высокотемпературному восстановлению в вакууме. Полученный при восстановлении магнийполиборидный спек обрабатывают кипячением в 30%-ном растворе серной кислоты в течение нескольких часов, после чего осадок, содержащий бор и нерастворимые бориды магния, отфильтровывают и отмывают от сульфатов. После сушки полиборид магния («черный» бор) подвергают окислительному обжигу при 540—560°С. Прокаленный продукт обрабатывают кипячением в 20%-ном растворе серной кислоты. Осадок аморфного бора отмывают от сульфатов многократной декантацией, затем следует промывка дистиллированной водой на фильтре. Отмытый и высушенный осадок содержит 92—94% бора.

Процесс получения бора очень длительный, трудоемкий. Основные затраты времени приходятся на кислотную обработку магнийполиборидного спека и окисленного полиборида, на фильтрование и промывку осадков, на утилизацию растворов. Поэтому усовершенствование способа связано прежде всего с упрощением операций кислотного разложения спека и полиборида магния. Появляется необходимость определить фазовый состав магнийполиборидного спека, получаемого по разработанной технологии, и изучить механизм сернокислотного разложения спека.