

Министерство  
химической промышленности

Отделение Научно-исследовательского  
института технико-экономических  
исследований, г. Черкассы

## СПРАВКА О ДЕПОНИРОВАНИИ РУКОПИСИ

№ 563 хп-Д81

Выдана настоящая гр. ГАБАЛОВУ Е.В., ПИНАЕВУ Г.Ф., ПЕЧКОВСКО-  
МУ В.В.

в том, что в справочно-информационном фонде Отделения НИИТЭХИМа (г. Черкассы) депонирована его (ее) рукопись "Синтез и исследование пористых про-  
дуктов, образующихся в системе  $Al(NO_3)_3-H_3BO_3-H_2PO_4-Co(NH_2)_2$   
 $H_2O$ ".

Реферат настоящей рукописи опубликован в "Библиографическом указателе ВИНТИ  
"Депонированные рукописи" № 12, 1981, с. 125

В соответствии с Инструкцией о порядке депонирования рукописных работ по естественным, техническим и общественным наукам, утвержденной постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике, Президиума Академии наук СССР, Министерства высшего и среднего специального образования СССР и Главного управления по охране государственных тайн в печати при Совете Министров СССР от 14 мая 1971 г. № 157/13, авторы депонированных рукописей сохраняют права, вытекающие из законодательства об авторском праве, но не могут претендовать на выплату гонорара; депонированные рукописи приравниваются к опубликованным печатным изданиям.

ЗАВЕДУЮЩИЙ

М. Е. МАРЬЯНСКИЙ

Ротапринт Отделения НИИТЭХИМа.

Заказ № 67

Тираж 4000 экз.

Депонированная рукопись

УДК 661.635/088.8/

Синтез и исследование пористых продуктов, образующихся в системе  $Al(NO_3)_3 - H_3BO_3 - H_3PO_4 - Co(NH_2)_2 - H_2O$ . Габалов Е.В., Пинаев Г.Ф., Печковский В.В. Белорусский технологический ин-т, Минск, 1981. 16 с., ил., библиогр. 9 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы

Изучены процессы осаждения в системе  $Al(NO_3)_3 - H_3BO_3 - H_3PO_4 - H_2O$  и некоторые свойства получаемых продуктов. Мольное отношение  $Al_2O_3 : B_2O_3 : P_2O_5$  в растворах для осаждения составляло от 1 : 0,08 : 0,08 до 1 : 1,47 : 2,0. Установлено, что независимо от содержания  $B_2O_3$  в исходном растворе при соотношении  $P_2O_5 : Al_2O_3 < 1$  осаждаются гели по всему объему; при соотношении  $P_2O_5 : Al_2O_3 \geq 1$  образуются аморфные осадки. Найдено, что введение борной кислоты в гелеобразующую систему  $Al(NO_3)_3 - H_3PO_4 - Co(NH_2)_2 - H_2O$  приводит к получению гелеобразных бороалюмофосфатных осадков (БАФ), продукты термической обработки которых при 500 °С имеют удельную поверхность до 630 м<sup>2</sup>/г, что в 1,5-2 раза больше, чем у гелеобразных фосфатов алюминия, полученных сходным методом. Образование кристаллических фаз при термической обработке гелеобразных БАФ происходит при меньших температурах, чем для гелеобразных фосфатов алюминия.

Авторы:

*Е.В. Габалов*  
*Г.Ф. Пинаев*  
*В.В. Печковский*

Е.В. Габалов

Г.Ф. Пинаев

В.В. Печковский



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
БССР  
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ИМ.С.М.КИРОВА

УДК 661.635./088.8/

Е.В.Габалов, Г.Ф.Пинаев, В.В.Печковский

Синтез и исследование пористых продуктов  
образующихся в системе  $Al(NO_3)_3 - H_3BO_3 -$   
 $- H_3PO_4 - Co(NH_2)_2 - H_2O$ .

*А.э.  
Б.И.У  
21.11.81  
к депонированию  
Юсуп'у  
23.11.81*

Минск 1981

Имеется значительное число работ по получению и изучению свойств продуктов, образующихся в системах, содержащих  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3, B_2O_3$  и  $P_2O_5, Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  в качестве катализаторов, носителей каталитически активных веществ и адсорбентов [1-3]. В то же время сведения относительно продуктов, включающих  $Al_2O_3, B_2O_3$  и  $P_2O_5$ , немногочисленны [9]. Между тем, учет свойств продуктов бинарных систем позволяет рассчитывать и в данном случае на получение веществ, представляющих практический интерес.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения процесса осаждения в системе  $Al(NO_3)_3 - H_3BO_3 - H_3PO_4 - H_2O$

в присутствии мочевины и некоторых свойств образующихся продуктов. Указанные продукты, именуемые в дальнейшем борваллюмофосфатами (БВФ), получали следующим образом. Реакционную смесь, полученную из 2 мол/л растворов азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты, кристаллической борной кислоты и мочевины, помещали в термостатируемый сосуд с обратным холодильником, доводили до растворения и выдерживали при 100-120 °C до образования осадка при pH=5. Мольное отношение  $Al(NO_3)_3 : H_3BO_3 : H_3PO_4$  в растворах для осаждения составляло от 1 : 0,08 : 0,08 до 1 : 1,47 : 2,0. Полученные осадки для удаления летучих примесей выдерживали на воздухе при температуре 300 °C в течение 5 часов, после чего, при необходимости прокаливали при температурах 300, 500, 800, 900 °C в течение 5 часов и 1000, 1100 °C в течение 2 часов.

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [4] и упрощенным методом по адсорбции воздуха [5].

Съемку рентгенограмм образцов, полученных в изотермических условиях, проводили на дифрактометре УРС-50ИМ с медным антикатодом и никелевым фильтром.

Термографирование осадков после предварительного удаления летучих примесей проводили на дериватографе системы "Pauvik" в открытых платиновых тиглях при атмосферном давлении. Основные результаты представлены в табл. 1, 2 и рис. 1-3.

В результате опытов было установлено (рис. 1), что в изучаемой системе независимо от содержания  $B_2O_3$  в исходном растворе при соотношении  $P_2O_5 : Al_2O_3 < 1$  осаждаются гели по всему объему; при мольном отношении  $P_2O_5 : Al_2O_3 \geq 1$  образуются аморфные осадки. Различный характер влияния вводимых кислот на процесс гелеобразования объясняется по-видимому тем, что борная кислота образует в растворе алюмоборные комплексы, более гидрофильные, нежели алюмофосфатные.

Предварительными определениями было установлено, что величина удельной поверхности аморфных БАФ незначительна, и в дальнейшем изучались гелеобразные осадки. В зависимости от соотношения  $Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5$  и температуры термообработки они обладают различной величиной удельной поверхности (табл. 1). Из приведенных в табл. 1 данных можно заключить, что увеличение содержания  $B_2O_3$  и  $P_2O_5$  в гелеобразных осадках приводит к снижению температуры, при которой образцы становятся сорбционно неактивными. Это можно связать с процессами кристаллизации, происходящими при термической обработке БАФ.

По данным рентгенографии (табл. 2), гелеобразные БАФ, полученные из растворов с мольным отношением  $Al_2O_3 : B_2O_3 : P_2O_5 = 1 : 0,08 : (0,08+0,9)$ , как просушенные при  $120^\circ C$ , так и прокаленные при  $800^\circ C$ , рентгеноаморфны. Идентификация рентгенограмм этих образцов, прокаленных при  $900^\circ C$ , показывает (2, рис. 3), что кристаллическая фаза, появляющаяся при отношениях  $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1 : 0,5$  и  $1 : 0,9$  представляет собой фосфат алюминия тридимитовой формы [6]. Образцы, прокаленные



при  $1000^{\circ}\text{C}$ , при всех отношениях  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  имеют рефлексы фосфата алюминия, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$ . После прокаливания при  $1100^{\circ}\text{C}$  на рентгенограммах всех образцов (см. например I, рис.3), кроме линий фосфата алюминия, появляются рефлексы кристаллического бората  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  [6], интенсивность которых с увеличением содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  падает.

Изменение отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$  до  $1:0,26$  в образцах с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  равным  $1:0,5$  и  $1:0,9$  ведет к появлению кристаллической фазы уже после прокаливания при  $800^{\circ}\text{C}$  (4, рис.3).

Термическая обработка при  $900$ ,  $1000$  и  $1100^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию кристаллических фаз фосфата алюминия и бората алюминия  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . У образца с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:0,08$  вначале кристаллизуется  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (3, рис.3). Отчетливые линии фосфата алюминия у этого образца появляются только после обработки при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Линии бората алюминия  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  у образца 4-IV появляются также после прокаливания при  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Как видно из термogramм гелеобразных БАФ (рис.2), они характеризуются низкотемпературным ( $170-200^{\circ}\text{C}$ ) и среднетемпературным ( $440-470^{\circ}\text{C}$ ) эндоэффектами, которые мы связываем с потерей воды. С увеличением количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  происходит снижение температуры образования кристаллической фазы, причем обычно (кроме образцов 4-I и 4-II), как видно из данных табл.2, вначале кристаллизуется фосфат алюминия.

Согласно результатов работы [7], борная и фосфорная кислоты, вводимые в гидроксид алюминия, особенно их малые дозы, затрудняют фазовые превращения окиси алюминия. Образцы, содержащие фосфорную кислоту, независимо от ее дозы, даже после про-

каливания при 1050 °C состоят из  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Образцы, синтезированные в данной работе, при 500 °C имеют в 2-2,5 раза превышающую <sup>549</sup> образцов упомянутой работы (200-250 м<sup>2</sup>/г), т.е. в нашем случае первичные частицы отличаются большей дисперсностью, что очевидно приводит к снижению температуры образования кристаллической фазы. Интересно отметить, что фосфат алюминия, полученный в гелеобразующей системе  $Al(NO_3)_3 - H_3PO_4 - Co(NH_4)_2 \cdot H_2O$  [8] кристаллизуется только при температуре 1050 °C и имеет <sup>549</sup> при 500 °C около 300 м<sup>2</sup>/г. Это подтверждает, что увеличение удельной поверхности продуктов термической обработки гелеобразных БАФ происходит благодаря аморфизирующему действию окиси бора, смещенному в подобной системе для алумофосфатных связок [9].

Таким образом, при изучении осаждения в рассматриваемой системе были установлены области образования гелеобразных и аморфных БАФ. Продукты термообработки гелеобразных БАФ имеют значительную величину удельной поверхности вследствие наложения эффектов торможения роста первичных частиц окиси алюминия фосфорной и борной кислотами и, вследствие этого, пониженные температуры образования кристаллических фаз.





Таблица 2

## Фазовый состав исследуемых образцов

Лаб. №	Мольное отношение в исходном растворе $Al_2O_3 : B_2O_3 : P_2O_5$	Температура прокаливания, °C			
		800	900	1000	1100
2-I	I : 0,08 : 0,08	рентгеноаморфен	рентгеноаморфен	$AlPO_4$	$AlPO_4 + 9Al_2O_3 \times 2B_2O_3$
2-II	I : 0,08 : 0,17	- " -	- " -	- " -	- " -
2-III	I : 0,08 : 0,50	- " -	$AlPO_4$	- " -	- " -
2-IV	I : 0,08 : 0,90	- " -	- " -	- " -	- " -
4-I	I : 0,26 : 0,08	- " -	$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 + AlPO_4$
4-II	I : 0,26 : 0,17	- " -	$AlPO_4 + 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	$AlPO_4 + 9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	- " -
4-III	I : 0,26 : 0,50	$AlPO_4$	- " -	- " -	- " -
4-IV	I : 0,26 : 0,90	- " -	$AlPO_4$	$AlPO_4$	- " -

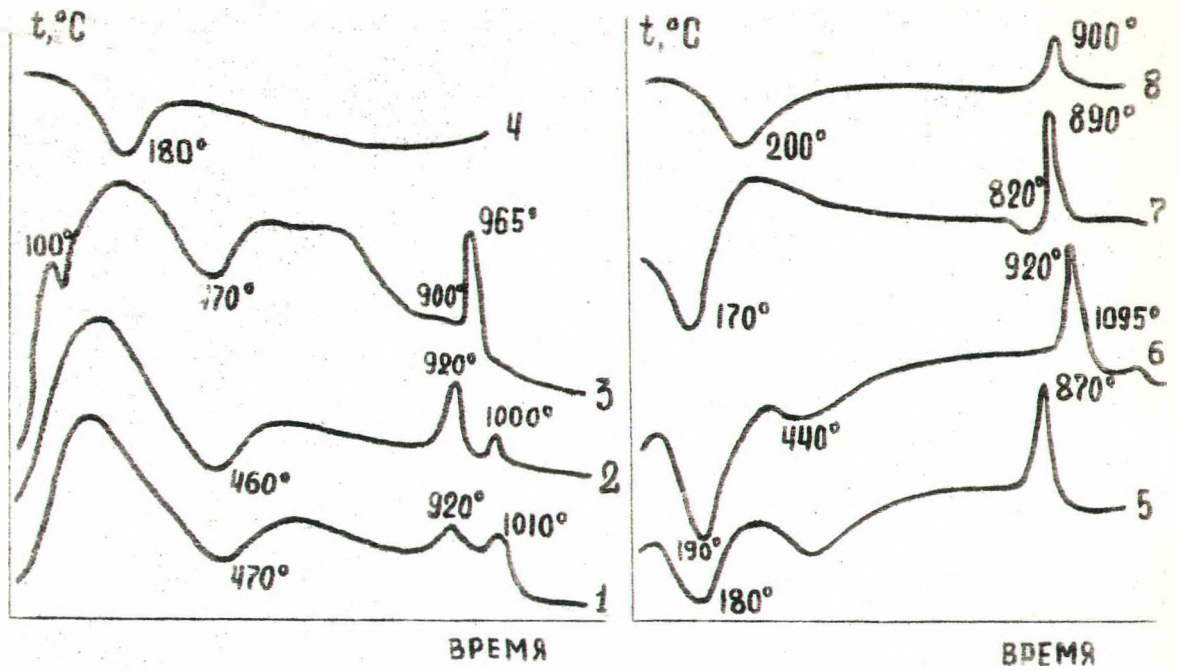


Рис. 2. Термограммы образцов: 1-(2-I); 2-(2-II);  
3-(2-III); 4-(2-IV); 5-(4-I); 6-(4-II); 7-(4-III); 8-(4-IV)

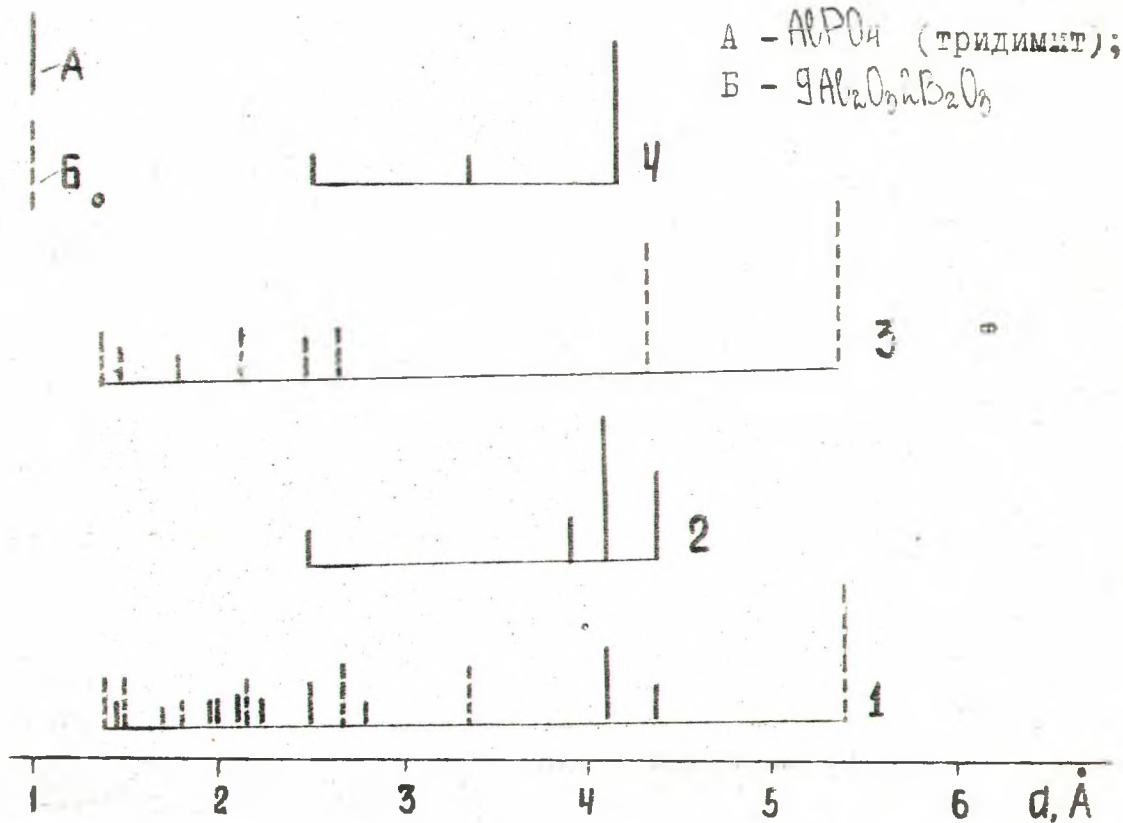


Рис. 3. Штрих - диаграммы образцов: 1-(2-I, 1100 С);  
2-(2-III, 900 С); 3-(4-I, 900 С); 5-(4-III, 800 С);

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Табулина Л.В. Канд. дисс., Минск, 1974.
2. Чистякова Г.А., Дульцева З.А., Наумов С.А. Сб. "Катализаторы основного органического синтеза", Л., 1974, с.66-74.
3. Гребенько Н.В., Ещенко Л.С., Печковский В.В. Ж. неорган. химии, 1977, 22, с. 2358-2363.
4. Буянова Н.Е., Гудкова Г.В., Карнаухов А.П. Кинетика и катализ, 1965, 6, с.1085-1091.
5. Клячко-Гурвич А.Л. Изв. АН СССР, 1961, № 10, с.1884-1887.
6. *ASTM Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data.*  
Изд. американского общества по испытанию материалов. Филадельфия 1946-1963-1973. Чарты 20-44, 20-45, 9-248.
7. Власов Е.А., Левицкий Э.А. Кинетика и катализ, 1975, 16, с. 225-228.
8. Гребенько Н.В., Ещенко Л.С., Печковский В.В. Ж. неорган. химии, 1976, 21, с.2660-2663.
9. Тикавый В.Ф. и др. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, с. 1608-1611.