

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ АЛЮМОСИЛИКОФOSФАТОВ НАТРИЯ

В.А. Касилович

Научный руководитель – д.т.н., профессор *Л.С. Ещенко*
Белорусский государственный технологический университет

Пористые материалы нашли широкое применение в качестве адсорбентов, катализаторов, носителей каталитически активных веществ во многих отраслях промышленности. Наиболее интересными и перспективными пористыми соединениями являются цеолиты, которые обладают уникальными адсорбционными свойствами, что позволяет все более широко внедрять их в производство. Поэтому весьма актуальными являются исследования, направленные на получение новых типов цеолитов, обладающих заданными свойствами. В этом плане особый интерес представляют исследования, посвященные получению цеолитов, имеющих в своем составе фосфор как результат изоморфного замещения части атомов Si^{4+} в кристаллической решетке на P^{5+} . Такие соединения обладают повышенной термоустойчивостью, высокой селективностью и каталитической активностью в ряде процессов.

Целью данной работы явилось исследование условий получения термически устойчивых алюмосиликофосфатов натрия и их термических свойств.

Исходными реагентами для получения кристаллических алюмосиликофосфатов служили: целит NaY следующего брутто состава – $1,1 \text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 4,2 \text{SiO}_2 * 7,2 \text{H}_2\text{O}$, раствор фосфорной кислоты с массовой долей по H_3PO_4 0,02-3,0%.

Обработку цеолита фосфорной кислотой проводили в конических колбах при температуре 90°C в течении четырех часов при соотношении Т:Ж=1:10. Полученный продукт отделяли от жидкой фазы и промывали дистиллированной водой до полной отмывки фосфат ионов. После отмывки осадки высушивали и определяли содержание P_2O_5 в образцах и их термостабильность при помощи термического анализа.

Согласно результатам химического анализа брутто состав полученных кристаллических алюмосиликофосфатов выражается следующей формулой: $1,1\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * y\text{P}_2\text{O}_5 * z\text{SiO}_2 * 7,2\text{H}_2\text{O}$, где y, z , переменные величины изменяющиеся в следующих пределах : $y= 0,07-0,54$; $z= 2,95-4,1$.

Исследовано влияние концентрации фосфорной кислоты на процесс кислотной обработки цеолита NaY . Концентрация фосфорной кислоты оказывает большое влияние на состав и свойства образцов: при увеличении концентрации фосфорной кислоты содержание P_2O_5 в цеолите возрастает. Так, при изменении концентрации от 0,02% до 2,5% содержание P_2O_5 в цеолитах изменяется от 0,5% до 12,0%. Однако, при использовании фосфорной кислоты с концентрацией 3% и выше происходит разрушение цеолитной структуры с образованием непористой фазы тридимита, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Модифицированные цеолиты обладают повышенной термостабильностью по сравнению с исходными алюмосиликатами, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа. Так, разрушение цеолита типа NaY наблюдается при 870°C , в то время как термостабильность модифицированных фосфором образцов увеличилась до 945°C . Максимальная температура разрушения структуры цеолита 945°C достигается при содержании P_2O_5 равным 0,5%, дальнейшее увеличение концентрации фосфора в цеолите не приводит к заметному росту термической устойчивости.

Изменение термической устойчивости алюмосиликофосфатов по сравнению с алюмосиликатами, очевидно, связано с увеличением соотношения Si/Al , поскольку для разрыва связи $\text{Al}-\text{O}$ требуется меньшая энергия активации, чем для разрыва связи $\text{Si}-\text{O}$. Кроме того, повышение термостабильности модифицированных цеолитов может быть связано с вхождением фосфора в структуру цеолита, в виде связей $-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-$. Возникновение таких связей возможно на стадии термообработки цеолита, когда удаляются гидроксильные группы и образуются новые связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{P}-$.