

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Оксид алюминия, благодаря своим уникальным свойствам, на протяжении длительного времени широко применяется в катализе. Оксид алюминия применяют как катализатор для дегидратации спиртов, в процесс Клауса, в реакциях крекинга и гидрокрекинга нефтепродуктов, как компонент для синтеза сложных катализаторов, в качестве носителя для металлических (Pt, Pd, Ni) и оксидных катализаторов.

Получение сферических гранул методом тарельчатого гранулирования в аппарате, представляющем собой наклонный вращающийся диск с бортиками, является удобным и простым методом формования [1]. Важной стадией приготовления оксидов алюминия является стадия прокаливания.

В данной работе рассмотрено влияние температуры приготовления оксидов алюминия на их текстурные характеристики. В качестве исходного сырья был взят термоактивированный тригидроксид алюминия. Гидратацию порошка проводили в шаровой мельнице при комнатной температуре в растворе  $\text{NH}_3$  при pH 11–12 в течение 24 ч. Высушенный порошок пластифицировали раствором азотной кислоты (кислотный модуль 0,1 моль кислоты / моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Полученную пасту экструдировали. Гранулы прокаливали в трубчатой печи в токе осушенного воздуха в течение 4 ч. Температуру прокаливания гранул варьировали в диапазоне 350–550°C с шагом в 50°C. Для сравнения использовали 100%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T$  прок. = 550°C), полученный традиционным методом переосаждения [2].

По данным термического анализа (ТА), при прокаливании исходного гидроксида от 20 до 1000°C наблюдаются три эндотермических пика. Первый (при 80–200°C) можно отнести к потере образцом физически адсорбированной и хемосорбированной воды, второй (при 280–340°C) – к превращению гиббсита и байерита в  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответственно, а третий (при 500–560°C) – к превращению бемита (псевдобемита) в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Из данных термического анализа следует, что исходный гидроксид содержит 55% тригидроксидных фаз (байерит + гиббсит) и 11% бемита (псевдобемита). Различие данных ТА и рентгенофазового анализа (РФА) указывает на то, что либо исходный

гидроксид содержит рентгеноаморфную фазу псевдобемита, либо бемит (псевдобемит) формируется внутри частиц гиббсита и байерита при термообработке в результате создания гидротермальных условий. Выделить на термограмме пик, относящийся к превращению тригидроксида алюминия в бемит ( $180^{\circ}\text{C}$ ), на фоне широкого эндотермического пика ( $80\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ) от потери как физически адсорбированной, так и хемосорбированной воды не удастся. РФА образцов оксидов алюминия (табл. 1), полученных прокаливанием байеритсодержащего гидроксида (СВ-5) в токе осушенного воздуха при температурах  $350$ ,  $450$  и  $550^{\circ}\text{C}$ , показал, что образец  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}350$  содержит более 50% рентгеноаморфной фазы (гидроксид / оксид +  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), примерно 30% фаз ( $\gamma+\eta$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% бемита и небольшую примесь псевдобемита. Поскольку превращение рентгеноаморфного гидроксида / оксида в хорошо окристаллизованную фазу бемита при прокаливании маловероятно, можно сделать вывод, что бемит формируется в результате разложения тригидроксида (гиббсита и байерита). Образец, полученный прокаливанием СВ-5 при  $450^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}450$ ) содержит примерно 35% фаз ( $\gamma + \eta$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 65% аморфной фазы (гидроксид / оксид +  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Фаза бемита, по данным РФА, в образце  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}450$  отсутствует. Поскольку температуры  $450^{\circ}\text{C}$  недостаточно для образования кристаллической фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , мы полагаем, что на этой стадии может происходить превращение псевдобемита в аморфный оксид алюминия, о чем можно судить по увеличению доли фаз (аморфный гидроксид / оксид +  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (табл. 1), а также по отсутствию эндотермического пика в области  $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$  на термограмме образца  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}450$ , соответствующего разложению псевдобемита. При увеличении температуры до  $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$  происходит кристаллизация части рентгеноаморфной фазы оксида алюминия и образование фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Образец  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}550$  содержит примерно 45% смеси кристаллических фаз ( $\gamma + \eta$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 55%  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, все приготовленные образцы не однофазны, состоят из аморфной и кристаллических фаз, причем различие в содержании фаз с увеличением температуры прокаливания не превышает 10%. Низкотемпературные образцы содержат псевдобемит.

В табл. 2 приведены текстурные характеристики исследуемых образцов оксида алюминия. Все приготовленные образцы обладают высокой удельной поверхностью (более  $320\text{ м}^2/\text{г}$ ). При увеличении температуры прокаливания удельная поверхность (а также объем и поверхность микропор) изменяется экстремально (при  $400^{\circ}\text{C}$ ), что может соответствовать вначале полному разложению гидроксида и формированию оксида алюминия, а затем его спеканию.

**Таблица 1 – Фазовый состав и структурные характеристики  
исходного гидроксида алюминия и образцов оксида алюминия**

Образец	Фазовый состав, % (D, Å)					
	гиббсит	байерит	бемит	псевдобе- мит	( $\gamma + \eta$ )- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рентгено- фаза + $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB-5	13	51	1 (155)	-	-	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -350	-	-	10 (240)	2 (35)	30 (45)	58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -450	-	-	-	-	35 (45)	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -550	-	-	-	-	45 (50)	55
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	100 (40)	-

**Таблица 2 - Влияние температуры получения образцов оксида алюминия  
на их текстурные характеристики**

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор\ общ}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{пор}$ (1.7–300 нм), см <sup>3</sup> /г	$V_{пор}$ (<1.7 нм), см <sup>3</sup> /г	$D_{пор\ ср}$ , Å
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -350	327	0,24	0,10	0,11	22,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -400	390	0,27	0,12	0,16	28,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -450	343	0,26	0,12	0,13	30,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -500	340	0,27	0,13	0,12	31,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -550	328	0,28	0,15	0,10	33,8
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294	0,67	0,57	0	92,0

Удельная поверхность образцов, прокаленных при температуре выше 400°C, в среднем составляет 340 м<sup>2</sup>/г, что выше, чем для образца  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при этом приготовленные оксиды, даже после прокаливания при температуре 550°C, в отличие от образца сравнения, характеризуются наличием микропор. Так, средний радиус пор приготовленных образцов в 3 раза меньше, чем у образца сравнения. Средний объем пор при повышении температуры прокаливания практически не изменяется. Объем микропор максимален для образца, прокаленного при 400°C. Таким образом, повышение температуры прокаливания влияет, главным образом, на объем и величину поверхности микропор. Полученные образцы существенно отличаются от образца сравнения, как фазовым составом, так и текстурными характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова А. С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // Кинетика и катализ. – 2012, том 53, № 4, с. 446–460.
2. Дзисько В. А., Иванова А.С. // Изв. СО АН РФ. – 1985. Вып. 5, № 15. С. 110.