

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ КРУПНЫХ ФЛОКУЛ ГИББСИТА

© С. Р. Егорова, А. А. Ламберов

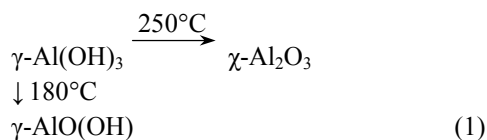
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул.Кремлевская, 18; e-mail: segorova@rambler.ru

Проведено комплексное исследование фазового состава и распределения фаз в крупных флокулах продуктов дегидратации гиббсита, полученных термической обработкой при атмосферном давлении на воздухе при 250–500°C. При дегидратации флокул гиббсита формируются крупнокристаллическая и мелкокристаллическая фазы бемита. Мелкокристаллический бемит – продукт частичной «фрагментации» кристаллов гиббсита. Слой из кристаллов крупнокристаллического бемита окружает ядро мелкокристаллического бемита. χ - Al_2O_3 кристаллизуется преимущественно на внешней поверхности частиц гиббсита, контактирующих с окружающей средой.

Ключевые слова: гиббсит, бемит, дегидратация, оксид алюминия, флокула.

Фазовые превращения тригидроксидов алюминия, в частности гиббсита, исследуются уже давно [1]. Закономерности формирования фаз при термической обработке гиббсита на воздухе исследовались во многих работах [2–9]. Установлены основные направления фазовых переходов гиббсита как при малых [7–12], так и при высоких (в течение нескольких секунд) [3–5] скоростях нагрева.

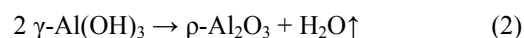
В условиях, близких к равновесным, когда процессы дегидратации и перестройки кристаллической решетки протекают одновременно, термическое разложение частиц гиббсита диаметром более 1 мкм при нагревании на воздухе протекает по параллельным маршрутам с образованием бемита и χ - Al_2O_3 [13].



Образование бемита начинается при температуре $>180^\circ\text{C}$, что обусловлено затрудненной диффузией выделяющейся воды внутри крупных частиц гиббсита и созданием в них гидротермальных условий [13]. При образовании бемита разрушаются слои гиббсита по линиям, проходящим через отвер-

стия шестиугольной сетки [14]. При этом формируются зигзагообразные цепи из алюмоокислородных октаэдров с группами ОН в вершинах, а затем при их гидратации – двойные алюмоокислородные слои структуры бемита. Для кристаллизации χ - Al_2O_3 , напротив, требуется отвод выделяющейся воды из зоны реакции. Поэтому процесс протекает в кристаллах размером менее 1 мкм только после расслаивания более крупных частиц гиббсита вдоль плоскости контакта и образования открытых пор в структуре крупных кристаллов. Однако в реальных условиях этот процесс осуществляется только при температуре $\geq 250^\circ\text{C}$ [13, 15], так как для образования плотноупакованных алюмоокислородных слоев в оксиде необходимо сближение слоев гидроксильных ионов в γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ и, следовательно, дополнительная энергия [16].

При высоких скоростях нагрева в ходе термохимической или центробежно-термической активации [3–5] гиббсит по реакции (2) превращается в рентгеноаморфный продукт [2, 17], по структуре близкий предшественнику и обладающий термической стабильностью до 800°C и повышенной реакционной способностью.



В настоящее время отсутствует однозначное мнение относительно лимитирующей стадии образования бемита. Авторы работы [18] считают, что процесс контролируется диффузией воды в кристаллах гиббсита и десорбцией воды; в работах [19–21] высказано предположение, что лимитирующей стадией является образование зародышей и(или) рост зародышей новой фазы бемита. Значения энергий активации процесса, определенные различными авторами, имеют очень широкий интервал (от 14 до 313 кДж/моль) [12, 19–23], что обусловлено различными условиями термической обработки и принятыми в работах способами оценки содержания фаз. Например, в работе [22] установлена энергия активации (272 ± 12 кДж/моль) при проведении процесса в кипящем слое в токе гелия и парциальном давлении насыщенных паров воды 160–2660 Па. В условиях быстрой (в течение 0.5–13 мин) изотермической обработки флокул гиббсита при 550–650°C определены энергии активации стадий аморфизации гиббсита и образования зародышей бемита (14 ± 1 и 44 ± 3 кДж/моль соответственно) [19].

Сведения о характере распределения фаз бемита и χ - Al_2O_3 при термическом разложении крупных частиц гиббсита (преимущественно в объеме или на внешней поверхности) также малочисленны. В работе [22] методом электронной микроскопии доказано, что при дегидратации гиббсита при пониженном давлении паров воды возможно формирование частиц бемита размером до 100 нм в объеме частиц разложенного гиббсита, которые представляют собой матрицу из аморфного оксида алюминия.

Уточнение механизмов образования зародышей бемита и оксида алюминия, энергий активации их образования, локализации фаз в объеме крупных частиц гиббсита представляется актуальным. Продукты термического разложения гиббсита в форме флокул микронных размеров находят широкое применение в качестве предшественников алюмооксидных носителей (или собственно носителей) катализаторов ряда нефтехимических процессов, в которых контакт углеводородов с катализатором осуществляется в псевдооживленном слое [25, 26]. Размеры флокул синтетического гиббсита изменяются от 0.1 до 500 мкм и зависят от условий кристаллизации [26]. Это позволяет выделять флокулы необходимого размера и синтезировать на их основе катализаторы для псевдооживленного слоя. В качестве алюмооксидного носителя флокулы гиббсита используют ввиду низкой величины их поверхности (менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Одним из способов получения предшественников или собственно алюмооксидных носителей катализаторов является дегидратация крупных флокул гиббсита при атмосферном давлении на воздухе. В связи с этим необходимы дополнительные исследования влияния условий термической обработки на фазовые и структурные превращения гиббсита, изучение кинетических закономерностей формирования фаз бемита и оксидов алюминия, установление характера распределения фаз непосредственно в объеме таких флокул. Полученные знания позволят регулировать и управлять свойствами носителей и катализаторов на их основе уже на стадии фазовых переходов гиббсита.

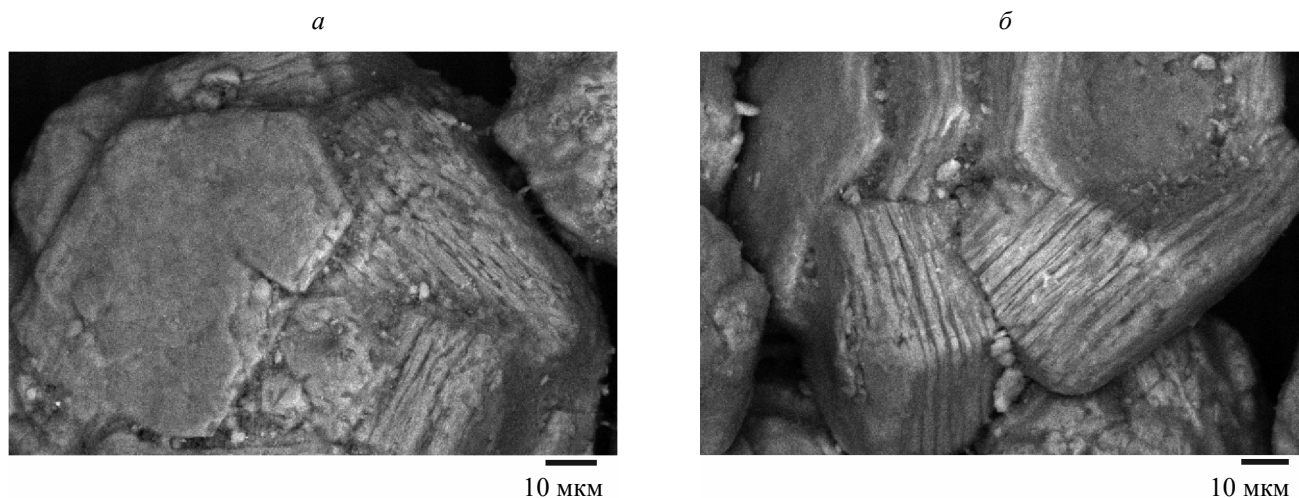


Рис. 1. Образец гиббсита, по данным сканирующей электронной микроскопии. *а* – исходный, *б* – после термической обработки при 300°C в течение 300 мин.

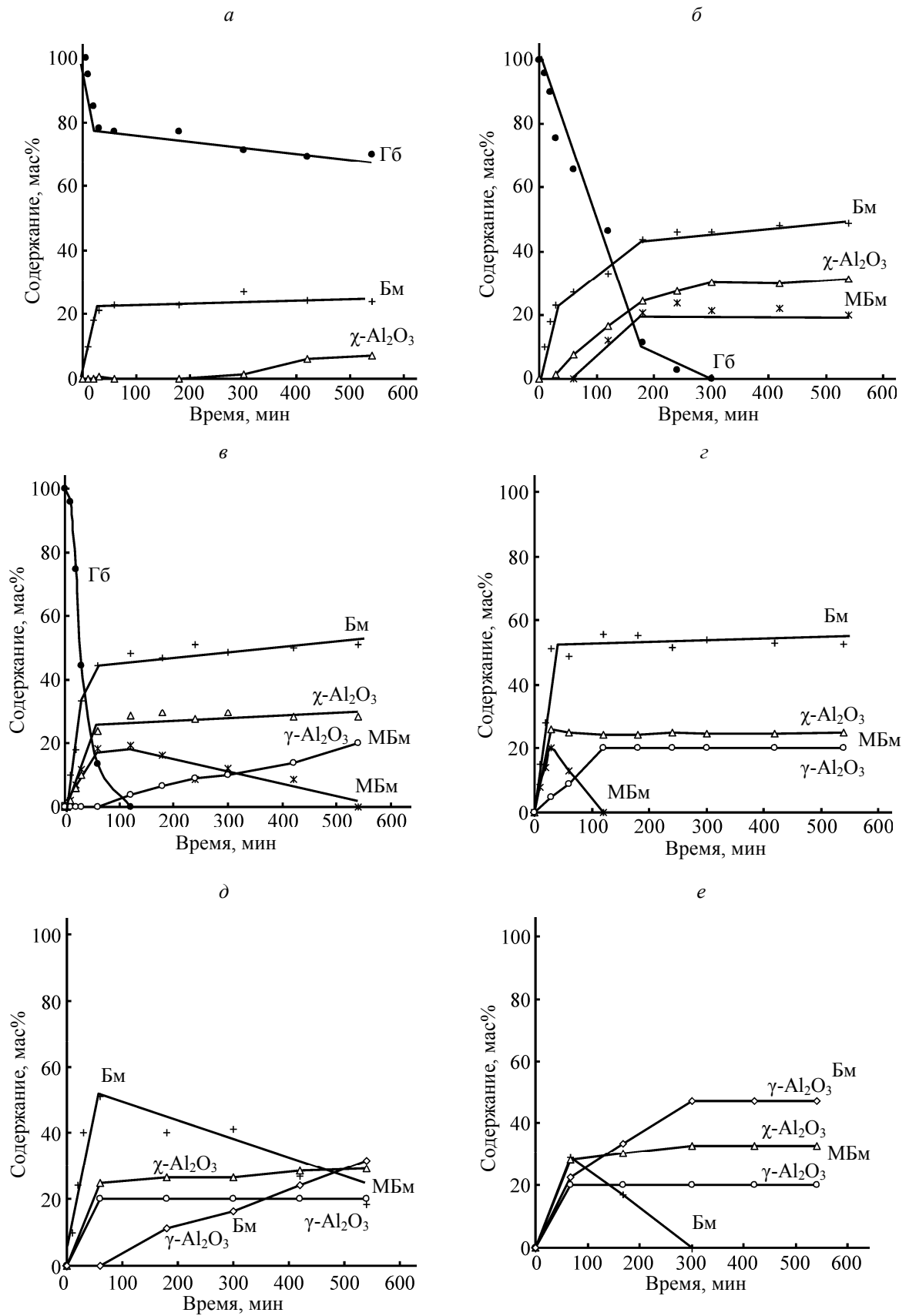


Рис. 2. Кинетические кривые превращения гиббсита и образования фаз гидроксидов и оксидов алюминия при температуре 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д), 500°С (е). Дать расшифровку БМ, МБМ, Al₂O₃^{БМ} и т. д.

В настоящей работе изучены закономерности формирования фаз и их распределение при дегидратации крупных флокул гиббсита при атмосферном давлении на воздухе.

По результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), флокулы синтетического гиббсита представляют собой кристаллические агрегаты округлой формы, состоящие из блочных кристаллов с гексагональным профилем и размером ≤ 10 мкм. По данным элементного анализа, в гиббсите присутствуют примеси SiO_2 (0.36 мас%), Na_2O (0.03 мас%) и Fe_2O_3 (0.03 мас%).

Кинетические кривые превращения гиббсита, образования продуктов дегидратации представлены на рис. 2. Из сопоставления данных термического и рентгенофазового анализов (РФА) следует, что бемитная фаза в продуктах дегидратации гиббсита в зависимости от температуры и длительности обработки может быть представлена двумя типами частиц, различающихся своими размерами, – крупнокристаллического и мелкокристаллического бемита. Оксидная фаза в зависимости от температуры и длительности обработки может быть представлена как $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и смесью оксидов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В продуктах дегидратации гиббсита в первую очередь формируется фаза крупнокристаллического бемита. Его доля при 250°C достигает ~ 24 мас% и с увеличением температуры до 350°C возрастает до ~ 56 мас% (рис. 2), о чем свидетельствуют возрастание потерь массы в области фазового перехода бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ΔT $450\text{--}620^\circ\text{C}$, T_{\min} $546\text{--}549^\circ\text{C}$) на кривых ДСК образцов, а на их дифрактограммах – увеличение интенсивностей линий бемита (рис. 3). Согласно результатам вычислений состава из зависимости величин межплоскостного расстояния вдоль оси b от мольной доли воды [13], крупнокристаллический бемит содержит 1.02 моля H_2O на 1

моль Al_2O_3 , а размеры области когерентного рассеяния его кристаллов составляют в среднем $D_{(020)}$ 50.5 и $D_{(120)}$ 40.5 нм, что немного меньше размеров кристаллов исходного гиббсита (табл. 1).

Расчеты кинетических параметров с использованием ряда предложенных для описания твердофазных реакций [18] математических моделей показывают, что лимитирующей является стадия образования и(или) роста пластинчатых зародышей фазы крупнокристаллического бемита (табл.2), что согласуется с выводами, сделанными в работах [19–21]. Значения кажущейся энергии активации (E_a), вычисленные для стадий разложения гиббсита и образования крупнокристаллического бемита, составляют 74 ± 4 и 62 ± 4 кДж/моль соответственно. Близкие величины были получены в работе [19], причем крупнокристаллический бемит формируется только из крупных кристаллов гиббсита.

Об образовании мелкокристаллического бемитав количестве до 24 мас% (рис. 2) косвенно свидетельствует появление на кривых ДСК дополнительного выраженного эндотермического эффекта в области $\sim 320\text{--}460^\circ\text{C}$ с температурным минимумом при $418\text{--}426^\circ\text{C}$. Определенная нами E_a выше, чем для крупнокристаллического бемита, и составляет 94 ± 7 кДж/моль (табл. 2). В литературе выдвигаются различные объяснения наблюдаемых двух эндотермических эффектов на кривых ДСК–ДТГ при фазовых переходах бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [27] исследованы стадии дегидратации (T_{\min} $365\text{--}371^\circ\text{C}$) и разложения (T_{\min} $510\text{--}513^\circ\text{C}$) бемита. Авторы работы [28] интерпретируют два эффекта (T_{\min} 427 и 527°C) на кривой ДТГ подвергнутого механохимической активации бемита постадийным дегидроксилированием групп $\text{Al}\text{--OH}\text{--Al}$ и $\text{Al}\text{--OH}$ в структурообразующих октаэдрах. Анализ большого ряда образцов указывает только на один эффект фазового перехода $\gamma\text{-AlOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ либо в низкотемпера-

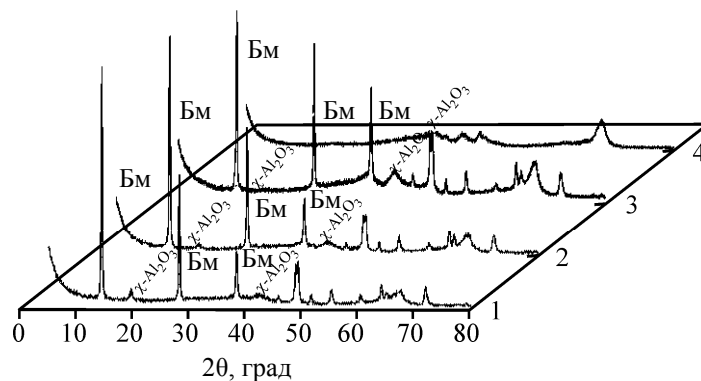


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов дегидратации гиббсита, полученных термической обработкой при 300°C , τ 300 мин (1), 400°C , τ 300 мин (2), 450°C , τ 300 мин (3), 500°C , τ 300 мин (4). Бм – бемит.

Таблица 1

Влияние условий термической обработки гипбсита на размеры области когерентного рассеяния (нм), кристаллитов и состав бемитной фазы

Условия обработки		Гипбсит		Смесь крупнокристаллической и мелкокристаллической фаз бемита		Рассчитано для мелкокристаллического бемита ^а		Состав бемитной фазы, мас%	
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$D_{(002)}$	$D_{(110)}$	$D_{(020)}$	$D_{(120)}$	$D_{(020)}$	$D_{(120)}$	крупнокристаллический бемит	мелкокристаллический бемит
Исходный гипбсит		67.5	55.0	–	–	–	–	–	–
250	60	65.8	57.0	50.2	38.6	–	–	100	–
	180	58.5	55.0	51.3	40.4	–	–	100	–
	300	57.6	55.0	50.2	42.3	–	–	100	–
	540	54.8	55.0	48.5	40.6	–	–	100	–
300	180	36.2	30.0	37.8	36.8	11.8	28.9	68.1	31.9
	240	34.0	29.9	36.7	34.9	10.9	23.9	66.4	33.9
	300	–	–	39.7	35.5	17.4	24.7	68.4	31.6
350	60	30.3	27.2	37.6	36.2	7.2	25.8	70.9	29.1
	180	–	–	38.0	33.0	5.1	12.8	73.3	25.7
	300	–	–	40.0	34.7	2.0	12.3	79.4	20.6
400	60	–	–	40.0	34.0	2.4	9.7	78.9	21.1
	180	–	–	41.6	40.4	–	–	100	–
	300	–	–	46.0	42.5	–	–	100	–
	540	–	–	39.2	40.6	–	–	100	–
450	300	–	–	36.4	40.6	–	–	76.9 ^б	–
500	180	–	–	41.6	41.2	–	–	31.0 ^б	–

Примечания. а) При расчетах использовали усредненные значения размеров частиц бемита. б) Уменьшение концентрации бемита обусловлено его дегидратацией в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

турной области, например, при дегидратации псевдобемита [29], либо в высокотемпературной области, например, при дегидратации бемита в настоящем исследовании. Низкотемпературный эндотермический эффект на кривых ДСК чаще всего наблюдается при фазовом переходе в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемита с размером кристаллитов $D_{(020)}$ 0.6–9.3 нм [29–31] или гелеобразного бемита [13].

Сопоставление данных термического анализа с результатами РФА позволяет интерпретировать отмечаемый эффект как фазовый переход в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ частиц бемита меньшего размера, чем у крупнокри-

сталлического образца. Уширение линий бемита на дифрактограммах и сохранение их положения при прежних значениях углов 2θ (рис. 3, 2, 3) свидетельствует об одинаковом количестве структурной воды в обоих бемитах. Расчеты показали, что размеры области когерентного рассеяния частиц бемита, включающего как крупнокристаллическую, так и мелкокристаллическую фазы, уменьшаются до $D_{(020)}$ 36.7–38.0 и $D_{(120)}$ 34.9–36.8 нм (табл. 1). При этом размеры области когерентного рассеяния частиц мелкокристаллического бемита, вычисленные нами исходя из вклада каждого из образующихся

бемитов в величину области когерентного рассеяния на момент накопления фазы при $T_{пр}$ 300–350°C, составляют $D_{(020)}$ 7.2–17.4 и $D_{(120)}$ 23.9–28.9 нм. Одинаковое количество структурной воды в составе обоих бемитов, общий механизм образования зародышей и роста их кристаллов (табл.2) указывают на то, что бемиты по природе идентичны и различаются лишь размерами области когерентного рассеяния.

В ИК спектрах фазовый переход гиббсита в крупнокристаллический бемит сопровождается

Таблица 2

Кинетические характеристики различных реакций при термическом разложении гиббсита (функция Авраами–Ерофеева–Колмогорова [18])

$T, ^\circ\text{C}$	k, c^{-1}	n	R^2	$E_a,$ кДж/моль
Дегидратация гиббсита				
200	$6.2 \cdot 10^{-6}$	1.5	0.8807	74±4
250	$2.2 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9903	
300	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9938	
350	$4.1 \cdot 10^{-4}$	2.0	0.9698	
Образование крупнокристаллического бемита				
200	$6.2 \cdot 10^{-6}$	1.5	0.8807	62±4
250	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9695	
300	$2.2 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9387	
350	$3.0 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9937	
400	$5.8 \cdot 10^{-4}$	2.0	0.9478	
Образование мелкокристаллического бемита				
300	$5.0 \cdot 10^{-5}$	1.5	0.9581	94±7
350	$1.4 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9961	
400	$3.7 \cdot 10^{-4}$	2.0	0.9996	
Образование Al_2O_3				
250	$8.5 \cdot 10^{-6}$	2.0	0.9430	86±6
300	$3.5 \cdot 10^{-5}$	2.0	0.9370	
350	$7.3 \cdot 10^{-5}$	2.0	0.9175	
400	$1.6 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9324	
450	$2.1 \cdot 10^{-4}$	1.5	0.9666	
500	$4.8 \cdot 10^{-4}$	2.0	0.9467	

снижением интенсивностей всех полос поглощения в областях валентных [$\nu(\text{O-H})$ 3624, 3528, 3471, 3393, 3375 cm^{-1}], деформационных [$\delta(\text{OH})$ 1020, 966, 915 cm^{-1}] колебаний гидроксильных групп, колебаний связей $\text{Al}_{VI}-\text{O}$ (ν 799, 745, 667 cm^{-1}) [31–35] и появлением новых выраженных полос, обусловленных валентными [$\nu_s(\text{O-H})$ 3292, $\nu_{as}(\text{O-H})$ 3093 cm^{-1}] и соответствующими деформационными [$\delta_{as}(\text{OH})$ 1150, $\delta_s(\text{OH})$ 1070 cm^{-1}] колебаниями гидроксигрупп в структуре бемита [36–38] (рис. 4). Из анализа спектров в области валентных колебаний групп OH следует, что расслаивание частиц гиббсита [1] не оказывает влияния на размеры области когерентного рассеяния его кристаллов. На расслаивание частиц указывает значительно большее сокращение числа межслоевых групп OH между пакетами гиббсита [$\nu(\text{O-H})$ 3528 cm^{-1}], по сравнению с терминальными группами OH на плоскости (001) кристаллов [$\nu(\text{OH})$ 3624 cm^{-1}], и внутрислоевыми группами OH, расположенными как на боковых гранях кристаллов [$\nu(\text{OH})$ 3471 cm^{-1}], так и непосредственно в плоскости пакета гиббсита [$\nu(\text{OH})$ 3393, 3375 cm^{-1}]. Расслаиванию частиц гиббсита может способствовать значительно меньшая энергия водородных связей, образующихся при взаимодействии межслоевых гидроксильных групп, по сравнению с энергией водородных связей между внутрислоевыми гидроксильными группами [35]. По мере уменьшения доли гиббсита при его превращении в крупнокристаллический бемит снижение интенсивности полосы поглощения $\nu(\text{O-H})$ при 3528 cm^{-1} более чем в 2 раза превышает снижение интенсивности полосы $\nu(\text{O-H})$ при 3624 cm^{-1} и в 4–8 раз – полосы $\nu(\text{O-H})$ при 3471, 3393, 3375 cm^{-1} (рис. 5). Аналогичные закономерности наблюдаются и при сопоставлении площадей для вышеперечисленных полос, рассчитанных путем разложения контуров ИК спектров на гауссовы составляющие, и концентраций остаточного гиббсита в образцах (рис. 6).

С повышением температуры до 300–350°C и приближением доли превращенного гиббсита к 100%, а образующегося крупнокристаллического бемита – к максимальной (~56 мас%) концентрации на фоне постепенного снижения интенсивностей полос поглощения при 3624 и 3528 cm^{-1} отмечаются аномальное возрастание интенсивности расщепленной полосы при 3393, 3375 cm^{-1} и стабилизация интенсивности полосы при 3471 cm^{-1} (рис. 5).

Анализ разложенных на гауссовы компоненты спектров показывает, что дегидратация гиббсита сопровождается сокращением числа внутрислоевых

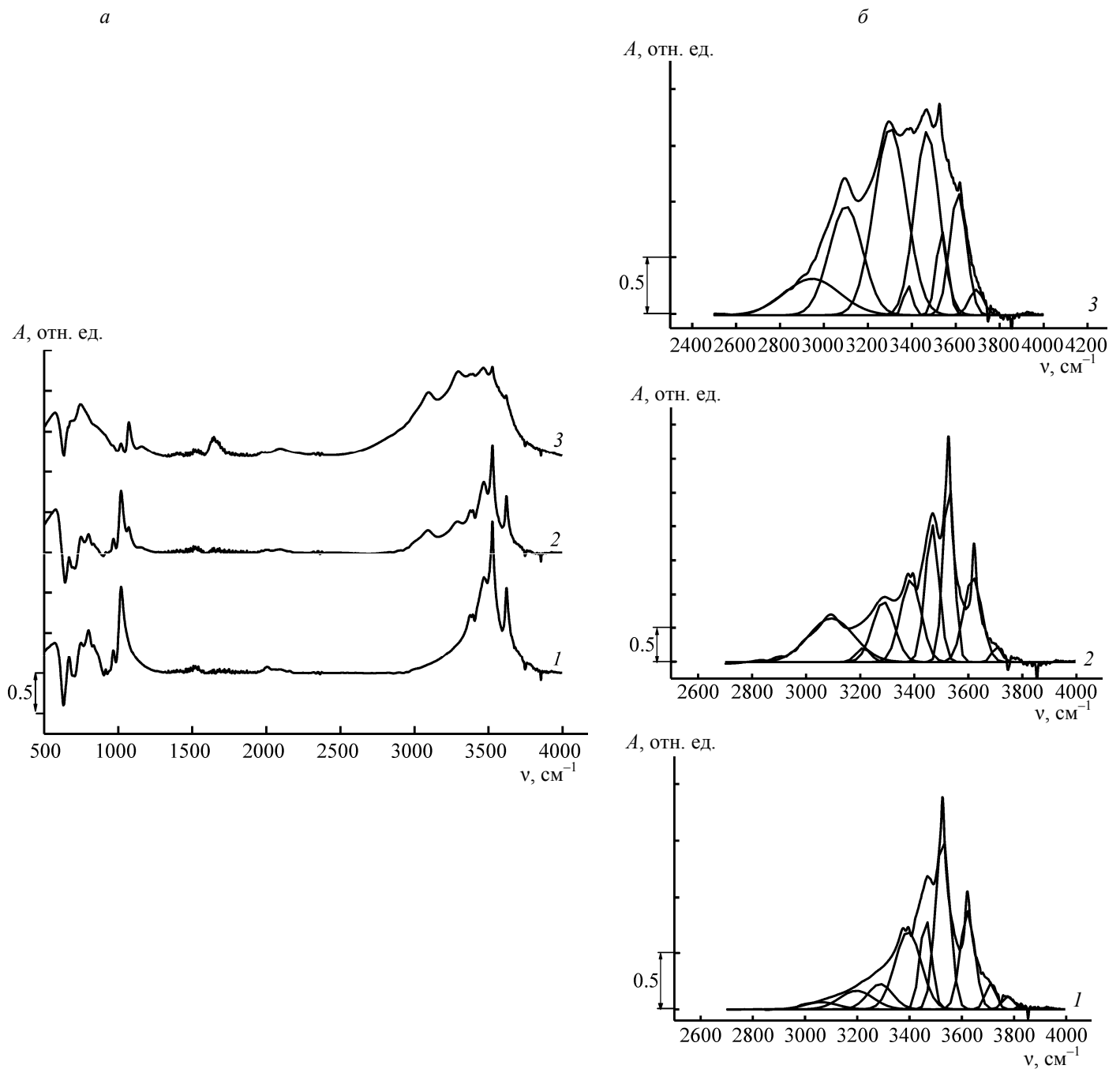


Рис. 4. ИК спектры (а) и фрагменты ИК спектров после разложения на гауссовы компоненты (б) исходного гиббсита (1) и продуктов его термического разложения, полученных при 250°C, τ 300 мин (2), 350°C, τ 60 мин (3).

гидроксильных групп в его структуре, о чем свидетельствует уменьшение площади соответствующей полосы. Одновременный рост площади полосы при 3471 см^{-1} , связанный с увеличением количества групп ОН на боковых гранях кристаллов гиббсита, может быть объяснен фрагментацией части оставшихся кристаллов гиббсита, вызванной значительным повышением парциального давления паров воды во внутреннем пространстве флокул с возрас-

танием температуры. Явление фрагментации подтверждается существенным (в 1.8–2.3 раза) уменьшением размеров области когерентного рассеяния кристаллов гиббсита до 30.2–34.0 нм по плоскости (002) и до 27.2–29.9 нм по плоскости (110) (табл. 1), которые, в свою очередь, коррелируют с величиной площади полосы при 3471 см^{-1} на ИК спектрах образцов (рис. 7).

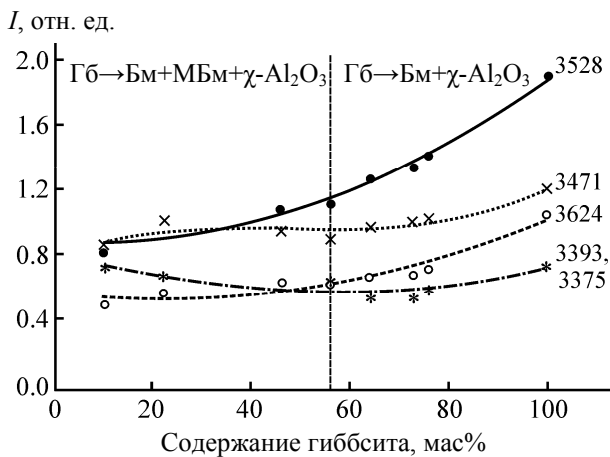


Рис. 5. Влияние концентрации гиббсита на изменение интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах образцов. Здесь и далее Гб – гибсит, Бм – белит, МБм – микрокристаллический белит.

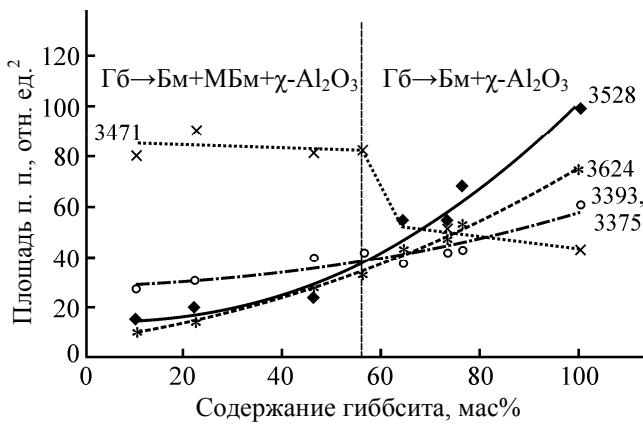


Рис. 6. Влияние концентрации гиббсита на изменение площади полос поглощения в ИК спектрах образцов после разложения на гауссовы составляющие.

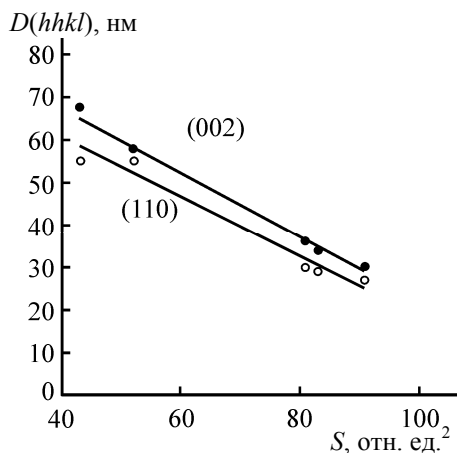


Рис. 7. Зависимость размеров области когерентного рассеяния кристаллов гиббсита от площади полос поглощения $\nu(\text{O-H})$ при 3471 см^{-1} в ИК спектрах образцов.

По-видимому, продукты фрагментации являются предшественниками мелкокристаллического бемита. Уменьшение значений области когерентного рассеяния гиббсита и увеличение площади полосы при 3471 см^{-1} в ИК спектрах совпадают с началом появления этой фазы при 300°C (рис. 1). Значительный индукционный период (~ 120 мин) может быть обусловлен медленным возрастанием до максимального значения давления паров воды в центральной части флокул в процессе формирования кристаллов крупнокристаллического бемита. Последующая фрагментация кристаллов гиббсита вследствие быстрого выброса паров воды во внешнее пространство сопровождается образованием системы открытых пор, о чем свидетельствует существенное повышение величины удельной поверхности продуктов дегидратации (от 0.7 до $96.3 \text{ м}^2/\text{г}$). Фрагментированные кристаллы гиббсита преимущественно в центральной части флокул дегидратируются в мелкокристаллический бемит (рис. 1), о чем свидетельствуют результаты анализа дисперсных ($0.2\text{--}3.0 \text{ мкм}$) частиц продуктов дегидратации гиббсита, полученных нами путем их отслаивания с поверхности флокул.

В дисперсных частицах продуктов дегидратации, полученных при 300 (540 мин) и 350°C (240 мин), доля мелкокристаллического бемита почти в 2 раза меньше, чем в составе исходных флокул (табл. 3). Следовательно, для образования данной фазы благоприятные условия создаются преимущественно в центральной части флокул. При этом сначала при 250°C формируется фаза крупнокристаллического бемита в пространстве всей флокулы, а при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в ее центральной части образуется ядро из мелкокристаллического бемита.

В отличие от мелкокристаллического бемита, фаза $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется преимущественно на внешней поверхности флокул гиббсита, имеющей контакт с окружающей средой (атмосфера воздуха), или на поверхности пор уже после того, как произошло расслаивание его кристаллов [1, 21], т. е. в тех областях, где обеспечивается отвод паров воды из внутреннего пространства. Дисперсные частицы всех исследованных образцов, по сравнению с исходными, обогащены фазой $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, доля которой в ~ 4.5 раза больше в образцах, полученных при 250°C , и в $1.4\text{--}1.6$ раза – в образцах, полученных при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ (табл. 3).

Без примеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ идентифицируется только в образцах, полученных при 250 и 300°C , и кристаллизуется с индукционным периодом ~ 300 мин в первом случае и ~ 60 мин – во

Таблица 3

Фазовый состав (мас%) флокул и дисперсных частиц, полученных при их истирании в кипящем слое

Фаза	250°C, 540 мин		300°C, 540 мин		350°C, 240 мин		400°C, 540 мин	
	исходные флокулы	дисперсные частицы	исходные флокулы	дисперсные частицы	исходные флокулы	дисперсные частицы	исходные флокулы	дисперсные частицы
Гиббсит	65.0	33.9	–	–	–	–	–	–
Крупнокристаллический бемит	29.0	30.0	48.8	42.5	51.0	45.8	52.9	44.0
Мелкокристаллический бемит	–	–	20.0	9.5	8.7	4.2	–	–
χ -Al ₂ O ₃	8.0	36.1	28.1	44.9	27.5	37.2	24.3	33.2
γ -Al ₂ O ₃	–	–	3.1	3.1	12.8	12.8	22.8	22.8

Таблица 4

Влияние условий термической обработки гиббсита на размеры области когерентного рассеяния (нм), кристаллитов Al₂O₃ и состав алюмооксидной фазы

Условия обработки		Смесь χ -Al ₂ O ₃ и γ -Al ₂ O ₃		Рассчитано для γ -Al ₂ O ₃		Доля оксидов алюминия в образце, мас%	
<i>T</i> , °C	τ , мин	<i>D</i> ₍₄₄₀₎	<i>D</i> ₍₀₀₄₎	<i>D</i> ₍₄₄₀₎	<i>D</i> ₍₀₀₄₎	χ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
250	540	–	–	–	–	8.0	–
300	300	15.0	32.1	–	–	30.6	–
350	180	13.0	28.5	2.5	9.4	30.5	6.4
	300	12.5	27.9	2.9	8.5	29.5	9.4
400	60	12.7	26.7	2.7	8.1	29.0	9.0
	300	11.3	24.1	3.7	7.7	24.6	21.4
	540	11.1	24.1	3.9	9.6	24.8	22.8
450	300	9.3	18.1	3.0	2.5	26.5	32.3
	540	7.7	14.0	3.2	3.0	29.9	51.8
500	180	8.1	14.3	4.0	3.8	30.2	53.2
	300	6.4	11.6	2.4	2.5	32.7	67.3

втором (рис. 1), что обусловлено постепенным формированием системы открытых пор ($V_{\text{БЭТ}}$ 0.03–0.20 см³/г, $S_{\text{БЭТ}}$ 45.6–260.9 м²/г). Изменение температуры от 250 до 300°C приводит к возрастанию доли χ -Al₂O₃ в продуктах дегидратации от 8 до 32 мас% с ее последующей стабилизацией при 350–500°C. Формирующиеся кристаллы χ -Al₂O₃ имеют размеры области когерентного рассеяния $D_{(440)}$ 5.0

и $D_{(004)}$ 32.1 нм (табл. 4). Значительный период индукции и медленная (k 8.5·10⁻⁶–3.5·10⁻⁵ с⁻¹, табл. 2) кристаллизация фазы χ -Al₂O₃ подтверждают сложный физико-химический процесс образования оксида [16]. Для достижения необходимых изменений в структуре гиббсита с последующим образованием и двумерным ростом пластинчатых зародышей фазы χ -Al₂O₃ требуется продолжительное время. Согласно

но проведенным расчетам (табл. 2), показатель степени в уравнении Авраами–Ерофеева–Колмогорова равен 2.0.

Таким образом, во флокулах продуктов дегидратации гиббсита, включающих фазу $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, формируется ядро из мелкокристаллического бемита, которое окружено слоем крупнокристаллического бемита. Обе фазы бемита с внешней поверхности флокул покрыты слоем $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, часть которого также распределена в объеме флокул вдоль стенок открытых пор.

С увеличением температуры прокаливания гиббсита до 500°C в продуктах дегидратации возрастает доля оксидной составляющей за счет фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующейся при дегидратации не только мелкокристаллического ($350\text{--}400^\circ\text{C}$), но и крупнокристаллического ($450\text{--}500^\circ\text{C}$) бемита (рис. 1). При 400°C через ~ 120 мин. Дегидратация мелкокристаллического бемита завершается при 400°C через ~ 120 мин, при 500°C через ~ 300 мин завершается дегидратация крупнокристаллического бемита (рис. 3, 4).

Кинетические зависимости образования алюмооксидной фазы, включающей $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и в предыдущих случаях описываются уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова с показателем степени n 1.5–2.0. Следовательно, скорость твердофазной реакции контролируется образованием и ростом пластинчатых зародышей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кажущаяся энергия активации образования алюмооксидной фазы равна 86 ± 6 кДж/моль. При этом формируются значительно более мелкие, чем у $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, кристаллы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 4). Рассчитанные нами с учетом вклада $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в величину области когерентного рассеяния размеры кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного при дегидратации мелкокристаллического бемита при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ (рис. 2???) , составляют $D_{(440)}$ 2.5–3.9 и $D_{(004)}$ 7.7–9.6 нм. После превращения крупнокристаллического бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при дегидратации при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 2???) кристаллы почти не изменяются в размерах по плоскости (440) (2.4–4.0 нм), но уменьшаются более чем 2 раза по плоскости (004) (2.5–3.8 нм).

Полученные при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ продукты дегидратации представляют собой многофазные частицы, состоящие из ядра мелкокристаллического бемита и(или) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, окружающего его слоя крупнокристаллического бемита и внешнего периферийного слоя пластинчатых кристаллов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В продуктах дегидратации, полученных при $450\text{--}500^\circ\text{C}$, ядро частиц состоит из кристаллов мелкокристаллического бемита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, слоя крупнокристаллического

бемита и(или) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и внешнего слоя $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Внешняя форма таких многофазных частиц подобна кристаллам исходного гиббсита, что в свою очередь обуславливает и сохранение формы флокул, при этом на поверхности частиц видны крупные разломы и трещины (рис. 1).

Проведенные исследования влияния условий термической обработки флокул на фазовый состав и кинетические закономерности формирования фаз гидроксидов и оксидов алюминия позволяют сделать следующие выводы. Термическая обработка флокул гиббсита на воздухе при $250\text{--}500^\circ\text{C}$ протекает с формированием по механизму твердофазного превращения в продуктах дегидратации новых фаз крупнокристаллического и мелкокристаллического бемита и оксидов алюминия ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) преимущественно пластинчатой формы; лимитирующей стадией является образование и(или) рост зародышей новой фазы. В интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$ в объеме флокул разлагающегося гиббсита формируется ядро из мелкокристаллического бемита с индукционным периодом вследствие частичной фрагментации кристаллов гиббсита в результате увеличения парциального давления паров воды. Слой из кристаллов крупнокристаллического бемита окружает ядро мелкокристаллического бемита. $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется преимущественно на внешней поверхности частиц гиббсита, контактирующих с окружающей средой. Многофазные частицы, полученные при $350\text{--}400^\circ\text{C}$, представляют собой ядро из кристаллов мелкокристаллического бемита и(или) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое окружено слоем из пластинчатых кристаллов непрореагировавшего крупнокристаллического бемита и(или) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Внешний периферийный слой частиц составлен из пластинчатых кристаллов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения использовали гиббсит марки ГД00 (ОАО «Богословский алюминиевый завод»). Для исследования фазовых переходов при нагревании от 250 до 500°C отбирали флокулы размером $40\text{--}180$ мкм, нагрев которых до заданной температуры осуществляли со скоростью 5 град/мин на воздухе в течение $10\text{--}540$ мин.

Элементный состав катализатора определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Clever C31 (ЭЛЕРАН, Россия). Калибровочные кривые выполнены по стандартным образцам.

Для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали электронный микроскоп EVO 50 XVP, совмещенный со спектрометром энергетической дисперсии INCA 350. Разрешение спектрометра – 130 эВ. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 8 мм.

Термический анализ проводили на совмещенном ТГ-ДСК анализаторе STA-449C Jupiter (Netzsch), сопряженным с квадрупольным MAS-спектрометром QMS 403 Aeolos в интервале 30–1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин в токе аргона.

Фазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с использованием длинноволнового излучения CuK_α с графитовым монохроматором. Диапазон углов 2θ от 5 до 90° с шагом 0.05°. Идентификацию фаз проводили в соответствии с наличием в спектре дифракционных линий фаз: $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (ICSD № 200599), $\gamma\text{-AlOOH}$ (ICSD № 6162), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD № 66559), $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD № 13-373). Размеры областей когерентного рассеивания рассчитывали по формуле Селякова–Шерера. Ошибка определения составляла ~10%.

ИК спектры снимали на приборе Bruker VERTEX 70 при комнатной температуре в таблетках с KBr. Спектры снимали с разрешением 1 см^{-1} и усредняли по 128 сканированиям. Базовую линию проводили в соответствии методикой [39]. Разложение спектров на гауссовы компоненты и их оптимизацию выполняли в программе ORIGIN [39].

Дисперсные частицы (0.2–3.0 мкм) частиц продуктов дегидратации гиббсита получали путем их отслаивания с поверхности флокул при их длительном (8 ч) истирании в кипящем слое в токе воздуха.

Размеры частиц определяли на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Mastersizer 2000 Malvern с областью измерения от 0.1 до 1000 мкм.

Авторы выражают благодарность А.В. Герасимову [Федеральный центр коллективного пользования Казанского (Приволжского) федерального университета] за проведение термического анализа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ ([проект?????](#)).

Список литературы

- [1] De Boer J.H., Van den Heuvel A., Lonsen B.G. // J. Catal. 1964. Vol. 3. N 3. P. 268. [DOI:???](#)
- [2] Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналитический обзор. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 1998. 82 с.
- [3] Пинаков В.И., Стоянский О.И., Танашев Ю.Ю., Пикаревский А.А., Гринберг Б.Е., Дряб В.Н., Кулик К.В., Данилевич В.В., Кузнецов Д.В., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2004. [Том???, №???, С.55](#).
- [4] Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu.Yu., Pikarevsky A.A., Grinberg B.E., Dryab V.N., Kulik K.V., Danilevich V.V., Kuznetsov D.V., Parmon V.N. // Chem. Eng. J. 2005. Vol. 107. P. 157. [DOI:???](#)
- [5] Perander L.M., Metson J.B., Klett C. // Lightmetals. 2011. [Vol???,N???,P. 151](#).
- [6] Лопушан В.И., Кузнецов Г.Ф., Плетнев Р.Н., Клецев Д.Г. // Изв. АН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 8. С. 1222; [привести полные данные на английскую версию! DOI:???](#)
- [7] Пахомов Н.А., Кашкин В.Н., Молчанов В.В., Носков А.С., Надточий В.И. // Газохимия. 2008. № 4. С. 669.
- [8] Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 53.
- [9] Whittington B., Ilievski D. // Chem. Eng. J. 2004. Vol. 98. N 1–2. P. 89. [DOI:???](#)
- [10] Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим». Казань: Казанск. унив., 2012. 404 с.
- [11] Золотовский Б.П., Парамзин С.М., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 751.
- [12] Клецев Д.Г., Шенкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 247 с.
- [13] Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов М.: Мир, 1973. 648 с.
- [14] Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 1. С. 69.
- [15] Serena S., Raso M.A., Rodriguez M.A., Caballero A., Leo T.J. // Ceram. Int. 2009. Vol. 35. P. 3081. [DOI:???](#)
- [16] Kogure T. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 3. P. 716. [DOI:???](#)
- [17] Парамзин С.М., Золотовский Б.Н., Буянов Р.Я., Криворучко О.П. // Сибирский хим. ж. 1992. № 2. С. 130.
- [18] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [19] Madarasz J., Pocol G., Novak C., Tamatit Cobos F., Gal S. // J. Thermal Anal. 1992. Vol. 38. P. 445. [DOI:???](#)
- [20] Peric J., Krstulovic R., Vucak M. // J. Thermal Anal. 1996. Vol. 46. P. 1339. [DOI:???](#)
- [21] Candela L., Perlmutter D.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. P. 694. [DOI:???](#)
- [22] Stacey M.H. // Langmuir. 1987. Vol. 3. N 5. P. 681. [DOI:???](#)
- [23] Wang H., Xu B., Smith P., Davies M., DeSilva L., Wingate C. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67. P. 2567. [DOI:???](#)
- [24] Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. 2006. Вып. 6. С. 53.

- [25] Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008. Кн. 1. 584 с.
- [26] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: Metallurgia, 1978. 344 с.
- [27] Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В. // Неорган. матер. 2010. Т. 46. № 7. С. 831.
- [28] Alex T.C., Kumar C.S., Kailath A.J., Kumar R., Roy S.K. // Metallurg. Mater. Trans. (B). 2011. Vol. 42. P. 592.
- [29] Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Паукутис Е.А. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 137.
- [30] Антикашева А.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Левин О.В., Гильманов Х.Х. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 10. С. 1839.
- [31] Ingram-Jones V.J., Slade R.C.T., Davies T.W., Southern J.C., Salvador S. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. N 1. P. 73. DOI:???
- [32] Phambu N., Humbert B., Burneau A. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 6200. DOI:???
- [33] Klopogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L. // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. P. 1121. DOI:???
- [34] Desset S., Spalla O., Lixon P., Cabane B. // Colloid Surf. (A). 2002. Vol. 196. P. 1. DOI:???
- [35] Мардилович П.П., Трохимец А.И. // Ж. прикл. спектр. 1980. Т. 36. Вып. 2. С. 258.
- [36] Boumaza A., Favaro L., Ledion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tetot R. // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1171. DOI:???
- [37] Krishna Priya G., Padmaja P., Warriar K.G., Damodaran A.D., Aruldas G. // J. Mater. Sci. Lett. 1997. Vol. 16. P. 1584. DOI:???
- [38] Ram S. // Infrared Phys. Technol. 2001. Vol. 42. P. 547. DOI:???
- [39] Паукутис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2010. 55 с.
-