

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ГИДРОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ

Сообщение 1. Фазовый состав и текстурные характеристики промышленных гидроксидов/оксидов алюминия

© 2024 **А.П. Бебякина***, **М.И. Фарид**, **А.В. Борецкая**, **С.Р. Егорова**, **А.А. Ламберов**

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Статья поступила в редакцию 14.07.2023 г., доработана 09.10.2023 г., принята к публикации 17.10.2023 г.

Наиболее распространенным компонентом при конструировании гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии являются оксиды алюминия. Каждому типу углеводородного сырья и технологического процесса соответствуют оптимальные характеристики алюмооксидных носителей и катализаторов: площадь удельной поверхности, размеры пор, фазовый и примесный составы. В связи с трендом на импортозамещение, исследование рынка отечественных производителей алюмогидроксидного сырья, используемого для синтеза оксидов алюминия, становится более актуальным. В данной работе методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, совмещенной с дифференциальной сканирующей калориметрией, низкотемпературной адсорбции азота и элементного анализа были изучены отечественные промышленные образцы гидроксидов алюминия. Установлено, что объекты исследования чаще всего являются фазово-неоднородными, в составе которых присутствуют примеси железа, кремния и кальция. Показано влияние степени окристаллизованности и размеров областей когерентного рассеяния гидроксидов алюминия преимущественно со структурой бемита и, в некоторых случаях, содержащих байерит, на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия.

Ключевые слова: бемит, псевдобемит, промышленные гидроксиды алюминия, оксиды алюминия.

Введение

Показатели эффективности работы алюмооксидных катализаторов напрямую зависят от их структурных и физико-химических свойств. Ввиду топотактического характера фазового превращения гидроксидов алюминия в оксиды алюминия [1–4], важным является контроль характеристик исходного гидроксида. Как известно, оксид алюминия является носителем значительной части катализаторов нефтехимии и нефтепереработки, получаемых методами пропитки растворами активных компонентов [5–9]. Основные эксплуатационные характеристики этих оксидов закладываются на стадии получения ги-

дроксидов алюминия, которые, чаще всего, получают в виде порошка или пасты, которые формуют, сушат и прокаливают при заданной температуре [5, 10–12].

В промышленной практике предприятий РФ до недавнего времени были реализованы две базовые технологии гидроксидов алюминия — гидратация рентгеноаморфного оксида алюминия, представляющего собой продукт термоактивации гиббсита, и переосаждение глинозема [13, 14]. Последняя осуществляется в различных версиях: алюминатно-нитратной, алюминатно-сульфатной, а с недавних пор и карбонизацией алюминатных растворов [15].

В технологическом оформлении переосаждение может быть реализовано в однопоточном, непрерывном и двухпоточном вариантах. В последнем случае гидроксиды алюминия, полученные в различных условиях (рН, температура, скорость осаждения), смешивают в различных соотношениях [16].

Как правило, производители ревностно охраняют условия получения промышленных гидроксидов алюминия и поэтому реальные закономерности

Бебякина А.П. – инженер. E-mail: mostafaepri2013@gmail.com

Фарид М.И. – вед. инженер. E-mail: mostafaepri2013@gmail.com

Борецкая А.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник.

E-mail: ger-avg91@mail.ru

Егорова С.Р. – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник.

E-mail: segorova@rambler.ru

Ламберов А.А. – д-р техн. наук, профессор. E-mail: lamberov@list.ru

между условиями осаждения и свойствами продуктов (фазовый состав, текстурные характеристики) выявить достаточно сложно. А они самым существенным образом могут отличаться от лабораторных образцов.

Знание фазового состава и параметров пористой системы гидроксида алюминия на стадии его получения чрезвычайно важно, так как вследствие явления псевдоморфизма внешняя форма исходных частиц оксида наследуется от соответствующего гидроксида [17, 18].

Продукты, состоящие из смеси гидроксидов алюминия с различной кристаллической структурой, после термообработки формируют фазово-неоднородные оксиды, отличающиеся природой, концентрацией и силой кислотных и основных центров. Кроме этого, фазовые превращения гидроксидов алюминия в оксиды алюминия [1–4] носят топотактический характер, происходящий, как правило, в ограниченном пространстве, совпадающем с границами исходной частицы гидроксида алюминия [19]. Поэтому термообработка фазово-неоднородного гидроксида алюминия будет сопровождаться перестройкой кристаллических структур индивидуальных компонентов при разных температурах, что непосредственно отразится на физико-механических характеристиках получаемых из них гранул (экструдатов, таблеток, сфер) носителей и катализаторов [20, 21].

Примеси, присутствующие в образцах гидроксидов алюминия, почти полностью переходят в соответствующие оксиды алюминия. При этом для катализаторов с большим количеством активной фазы либо систем «корочкового» типа, где активной является только поверхность гранул, небольшое количество примесей не является критичным. Однако для катализаторов «тонкого» синтеза (чаще всего это селективные процессы парциального окисления, гидрирования, риформинга), в которых кислотно-основные центры носителя участвуют в каталитическом акте содержание примесей крайне важно и регламентируется [22–24]. Как правило, производитель анализирует и нормирует только часть примесей (чаще всего ионы натрия, кремния, железа, нитраты и сульфаты), не обращая внимание на другие элементы. Поэтому в погоне за чистым (например, без ионов натрия) продуктом, расходуется значительное количество промывной воды не очень хорошего качества. В результате в гидроксиде алюминия низкое содержание ионов натрия, но высокое содержание примесных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}), присутствующих в промывных водах.

Наш опыт работы с промышленными гидроксидами алюминия показывает, что качественные характеристики продуктов, полученных по одной и той же технологии в одних и тех же условиях, могут очень существенно отличаться. Особенно в части фазового состава. Так, например, содержание бемита может варьироваться от 65 до 80 мас.%. Почти всегда гидроксиды алюминия содержат от 15 до 40 мас.% аморфного гидроксида алюминия (или основных солей), иногда до 20 % байерита, содержание которого возрастает по мере хранения гидроксида в условиях повышенной влажности. Формирование этого тригидроксида алюминия, вероятно, обусловлено локальной флуктуацией pH при сливании кислотного и щелочного растворов.

Теоретические основы технологий пересаживания и синтеза гидроксидов алюминия из продуктов термической активации гиббсита достаточно подробно изложены в работах Института катализа Сибирского отделения РАН [25–28], однако реальные гидроксиды алюминия, получаемые в промышленных условиях, являются малоизученными объектами. Поэтому целью настоящей работы является анализ и характеристика промышленных гидроксидов алюминия в части фазового состава и текстурных характеристик, а также поиск общих закономерностей их трансформации при переходе в соответствующий оксид.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и синтеза на их основе

В качестве исходных объектов исследований были выбраны промышленные гидроксиды алюминия шести производителей, полученные с применением различных технологий синтеза. Образцы производителей № 1 (обр. 1.1, 1.2, 1.2.0), № 2 (обр. 2.0), № 3 (обр. 3.1, 3.2) получены пересаживанием глинозема; производителя № 4 (обр. 4.0) — регидратацией продуктов термохимической активации гиббсита; производителя № 5 (обр. 5.1, 5.2) — карбонизацией алюминий содержащего сырья; производителя № 6 — пересаживанием из соединений алюминия.

Исходные порошкообразные гидроксиды алюминия смешивали с дистиллированной водой до состояния пасты влажностью ~53–55 мас.% в Z-образном смесителе марки ЗЛ-1,0РК03 производства ООО «Феникс». Затем массу формовали на лабораторном шнековом экструдере марки ФШ 004 производства ООО «Феникс» на фильере с диаметром отверстий 2,0 мм. Полученные экструдаты сушили при 120 °С в течение 10 ч.

Оксиды алюминия получали прокаливанием экс-тродатов гидроксидов алюминия в муфельной печи при 550 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении.

Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Japan) с D/teX Ultra детектором с использованием длинноволнового излучения CuK_α (40 кВ, 15 мА) в области 2θ от 2° до 100° с шагом 0,02° и временем экспозиции в каждой точке 0,24 с. Эффективные размеры кристаллитов ($D_{[020]}$ и $D_{[400]}$) соответствовали размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения плоскости [020] для бемита (ICDD PDF-2 card 00-049-0133) и [400] для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD PDF-2 card 01-075-0921), которые рассчитывали по формуле Селякова—Шеррера. Байерит идентифицировали по карте ICDD PDF-2 card 00-020-0011, фазу $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в оксиде алюминия на основе сырья производителя № 6 — ICDD PDF-2 card 01-077-0396.

Совмещенный метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) проводили с использованием термоанализатора STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в диапазоне 30—1000 °С в корундовых тиглях. Измерения проводили в динамической атмосфере аргона (75 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Точность определения весовых потерь $\pm 0,5$ %.

Концентрации фаз (мас.%) рассчитывали из количества выделяемой воды при дегидратации кристаллических гидроксидов алюминия, по данным ТГ/ДСК-анализа с учетом содержания межслоевой воды [29, 30]. К псевдобемиту относили образцы с межплоскостным расстоянием для плоскости [020] более 0,611 нм [31]. Содержание аморфной фазы составляло разницу между 100 мас.% и суммой всех кристаллических фаз.

Площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) методом БЭТ и объем пор (V) оценивали на анализаторе ASAP 2400 фирмы Micromeritics (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Дегазацию гидроксидов алюминия проводили при 150 °С, оксидов алюминия — при 250 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты объема пор и его распределения от диаметра пор проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой ВЈН (Баррета—Джойнера—Хайленды). Точность измерений ± 5 %.

Содержание кремния, серы и кальция определяли при помощи рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра S8 Tiger (Bruker, Германия), оснащенного родиевой рентгеновской трубкой мощ-

ностью 4 кВт. Навеска исследуемого образца смешивалась с органическим воском и прессовалась на подложку из борной кислоты с усилием в 300 кН. Полученная таблетка помещалась в спектрометр, где проходил анализ стандартизированной методикой Geoquant. Полученный спектр обрабатывался методом фундаментальных параметров, удалялись ошибки автоматического распознавания, паразитные пики, учитывались дифракционные явления и матричные эффекты, для учета неопределяемых элементов использовалась величина потерь при прокаливании.

Количественный анализ остальных элементов осуществляли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Навеска исследуемого образца массой 100 мг взвешивалась в тefлоновом автоклаве на аналитических весах с точностью 0,1 мг. В автоклав дозаторами добавлялись 1,95 мл концентрированной соляной кислоты (38 % HCl , ос.ч.), 0,3 мл плавиковой кислоты (38 % HF , ос.ч.), 0,6 мл концентрированной азотной кислоты (68 % HNO_3 , ос.ч.), 1,3 мл концентрированной серной кислоты (93 % H_2SO_4 , ос.ч.), 3,3 мл концентрированной фосфорной кислоты (87 %, H_3PO_4 , ос.ч.). Перед использованием кислоты проходили дополнительную очистку. Для учета фона была подготовлена смесь кислот без образца. Герметично закрытые тefлоновые автоклавы помещались в печь микроволнового разложения Ethos up (Milestone, Италия), в которой образцы разогревались до 240 °С в течение 40 мин и выдерживались при этой температуре 40 мин. После охлаждения автоклавов полученный раствор количественно переносился в пробирку и доводился до 50 мл деионизированной водой. Отбиралась аликвота 500 мкл полученного раствора и разбавлялась деионизированной водой до 10 мл с добавлением внутреннего стандарта In с конечной концентрацией 5 ppb и добавлением соляной кислоты с конечным содержанием всех кислот в растворе равным 2 %. Полученный раствор анализировался на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppb каждого элемента. Полученные значения концентраций пересчитывались на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствора.

Результаты и их обсуждение

Производитель № 1 предлагает два гидроксида алюминия, полученных по технологии переосаждения и отличающихся фазовым составом (рис. 1) и

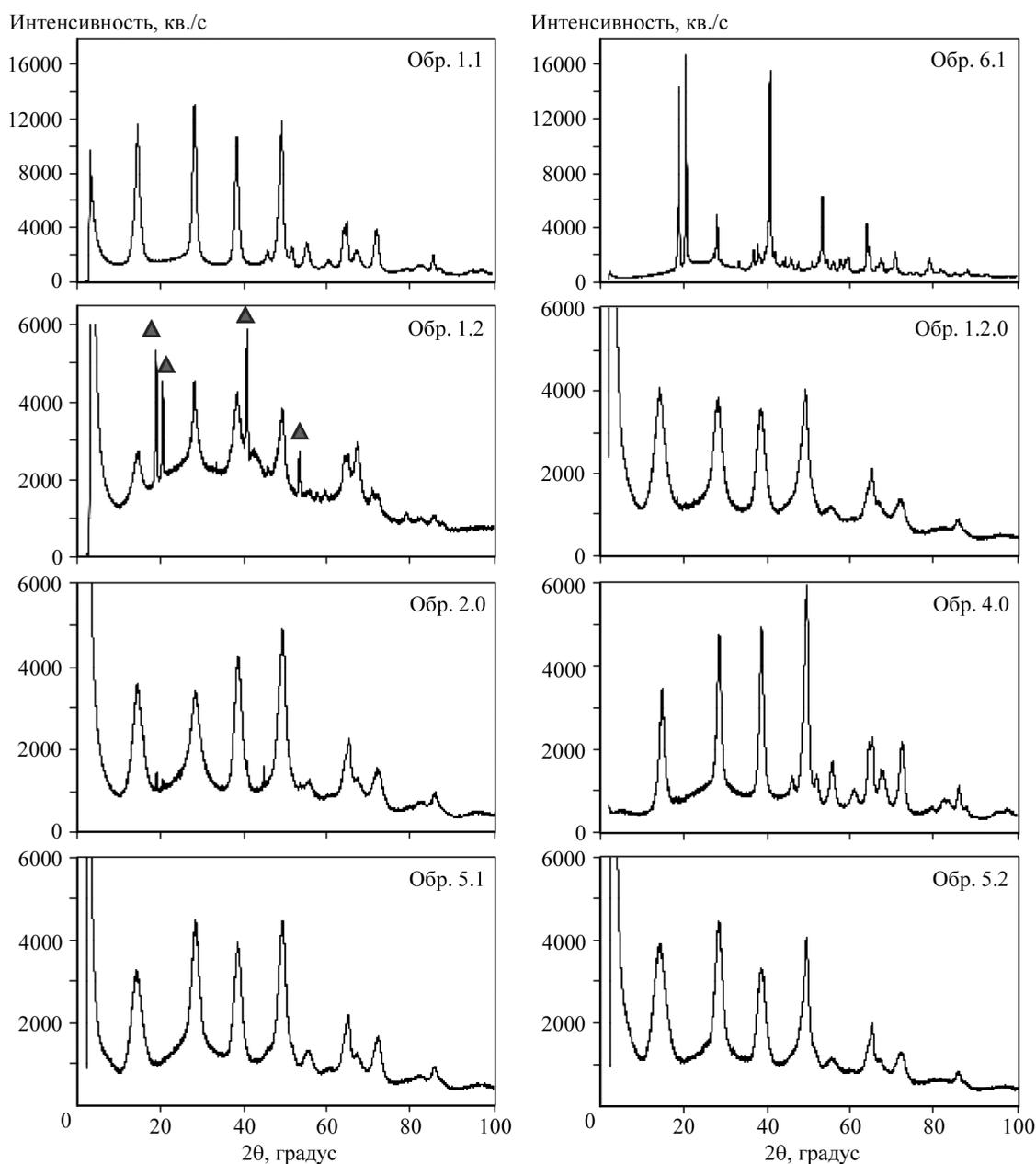


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гидроксида алюминия (треугольником отмечены рефлексы байерита в фазово-неоднородных образцах, остальные – соответствуют бемиту/псевдобемиту, за исключением образца 6.1, для которого все рефлексы относятся к фазе байерита)

текстурными характеристиками (табл. 1). Образец 1.1 является хорошо окристаллизованным бемитом, содержание которого достигает 97 %, с площадью удельной поверхности $192 \text{ м}^2/\text{г}$. Данный гидроксид алюминия характеризуется достаточно большим размером кристаллитов $D_{[020]} = 6,9 \text{ нм}$, который, вероятно, обуславливает максимум на кривой распределения пор по размерам при $8,4 \text{ нм}$ (рис. 2).

Продукт 1.2 также представляет собой преимущественно бемит, однако он менее окристаллизо-

ван и содержит в своем составе достаточно большое количество байерита (21 мас.%) и аморфной фазы (34 мас.%).

Это определяет и большее ($352 \text{ м}^2/\text{г}$) значение площади удельной поверхности, вследствие присутствия достаточно тонких ($D_{\text{max}} = 4,0 \text{ нм}$) пор, вероятно, обусловленных большим количеством аморфной фазы в образце. После прокаливания гидроксидов алюминия при 550 °C площадь удельной поверхности снижается, но возрастает порометрический объем. Причем

Таблица 1. Фазовый состав и текстурные характеристики гидроксидов алюминия

№	Образец	Гидроксид алюминия							Оксид алюминия				Отн. $\Delta S_{уд}^{(4)}$, %
		Фазовый состав, мас. %			ОКР, нм	Текстурные характеристики			ОКР, нм	Текстурные характеристики			
		Бм ¹⁾ /Пб ²⁾	Ба	Ам	$D_{[020]}$	$S_{удr}$, м ² /г	V , см ³ /г	$D_{max}^{(3)}$, нм	$D_{[400]}$	$S_{удr}$, м ² /г	V , см ³ /г	$D_{max}^{(3)}$, нм	
1	1.1	97	–	3	6,9	192	0,36	8,4	5,6	171	0,56	12,5	10,9
2	1.2	45	21	34	5,1	352	0,43	4,0	5,6	209	0,57	7,0	40,6
3	1.2.0	62 ²⁾	–	38	3,2	383	0,45	4,0	4,2	327	0,61	6,6	14,6
4	2.0	85 ²⁾	–	15	2,4	276	0,52	3,6	4,1	234	0,62	7,0	15,2
5	3.1	64 ²⁾	10	26	2,9	310	0,49	3,9	4,8	220	0,63	9,6	29,0
6	3.2	100	–	0	8,1	189	0,35	3,9	5,8	201	0,67	11,7	+6,3
7	4.0	100	–	0	6,8	204	0,37	8,3	5,0	179	0,53	11,6	12,3
8	5.1	60 ²⁾	–	40	3,0	374	0,32	3,6	4,8	221	0,50	6,9	40,9
9	5.2	64 ²⁾	–	36	2,8	306	0,80	3,7/5,4	3,8	240	0,86	11,3	21,6
10	6.1	0	100	0	–	5,6	0,019	3,8	–	321	0,28	2,6/3,5	–

1) Бм – бемит.
2) Пб – псевдобемит, Ба – байерит, Ам – аморфный гидроксид алюминия.
3) Максимум на кривой распределения пор по размерам.
4) Изменение (уменьшение) $S_{уд}$ гидроксида алюминия относительно соответствующего оксида.

Таблица 2. Примесный состав гидроксидов алюминия

№	Образец	Примеси, мас. %								
		Ca	Fe	Si	S	Na	Mg	Cl	K	
1	1.1	0,16	0,03	0,30	–	0,30	–	–	0,09	
2	1.2	0,30	0,03	0,24	0,18	–	0,18	0,24	–	
3	1.2.0	0,11	–	0,17	–	–	–	–	0,02	
4*	2.0	0,16	0,11	0,25	–	–	–	–	–	
5	3.1	–	0,01	–	–	0,01	–	–	–	
6	3.2	0,02	0,04	0,16	–	–	–	–	0,01	
7	4.0	–	0,14	1,00	–	–	–	0,18	–	
8	5.1	0,28	0,02	0,31	–	–	–	–	–	
9	5.2	–	–	–	1,10	–	–	–	0,02	
10	6.1	0,08	0,04	0,10	–	0,41	–	–	0,02	

* Содержание N_2 составляет 3,2 мас. %

для фазово-неоднородного гидроксида алюминия (обр. 1.2) снижение удельной поверхности составляет 40 %, а для бемитного образца (обр. 1.1) только 11 %. Объемы пор оксидов алюминия, полученных из таких гидроксидов, близки. Образец 1.1 после прокаливания представляет собой γ - Al_2O_3 , а обр. 1.2. — смесь γ , η - Al_2O_3 и аморфного оксида алюминия (см. рис. 1).

Обращает на себя внимание высокое содержание

магния, кальция, натрия и кремния в данных образцах гидроксидов алюминия (табл. 2), что, вероятно, обусловлено использованием «жесткой» воды на стадиях промывных операций и реализацией алюминатной версии технологии переосаждения.

Образец 1.2.0 был произведен с использованием более чистой воды и, вероятно, при некоторых изменениях в условиях синтеза, по сравнению со способом

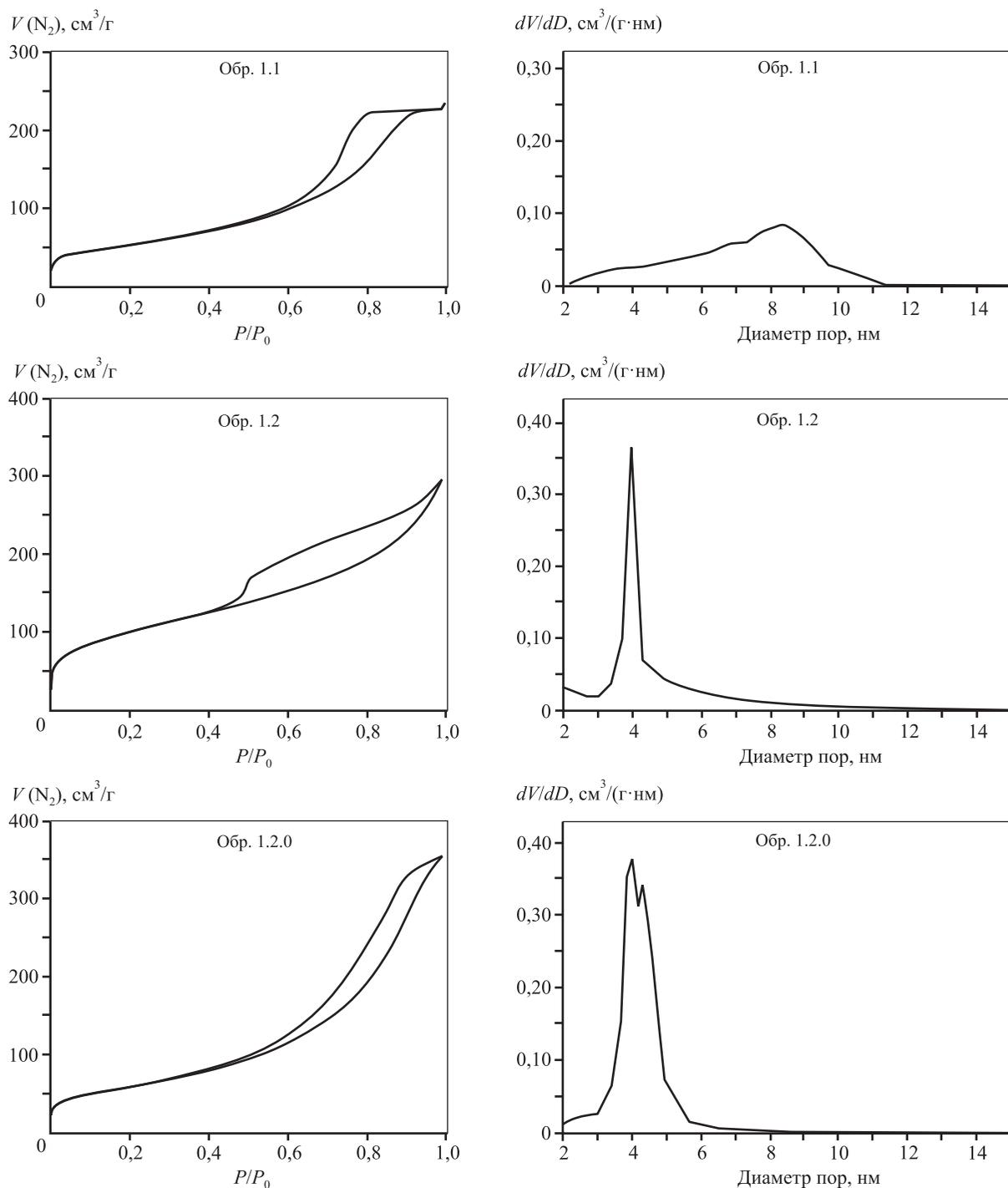


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам для образцов гидроксида алюминия

получения гидроксида алюминия 1.2. В результате этого удалось добиться присутствия меньшего количества примесей (см. табл. 2). При этом изменился фазовый состав (см. табл. 1) и размер ОКР уменьшился на 37 %. Содержание аморфной фазы по-прежнему высокое, что вероятно, способствует развитой площади удельной поверхности, которая в ходе термо-

обработки данного образца при 550 °С уменьшается в меньшей степени (на 14,6 %).

По мере уменьшения степени кристалличности бемита меняется и вид изотерм адсорбции-десорбции азота (см. рис. 2), что, как следует из типа петли гистерезиса по классификации IUPAC, может свидетельствовать об изменении формы пор в гид-

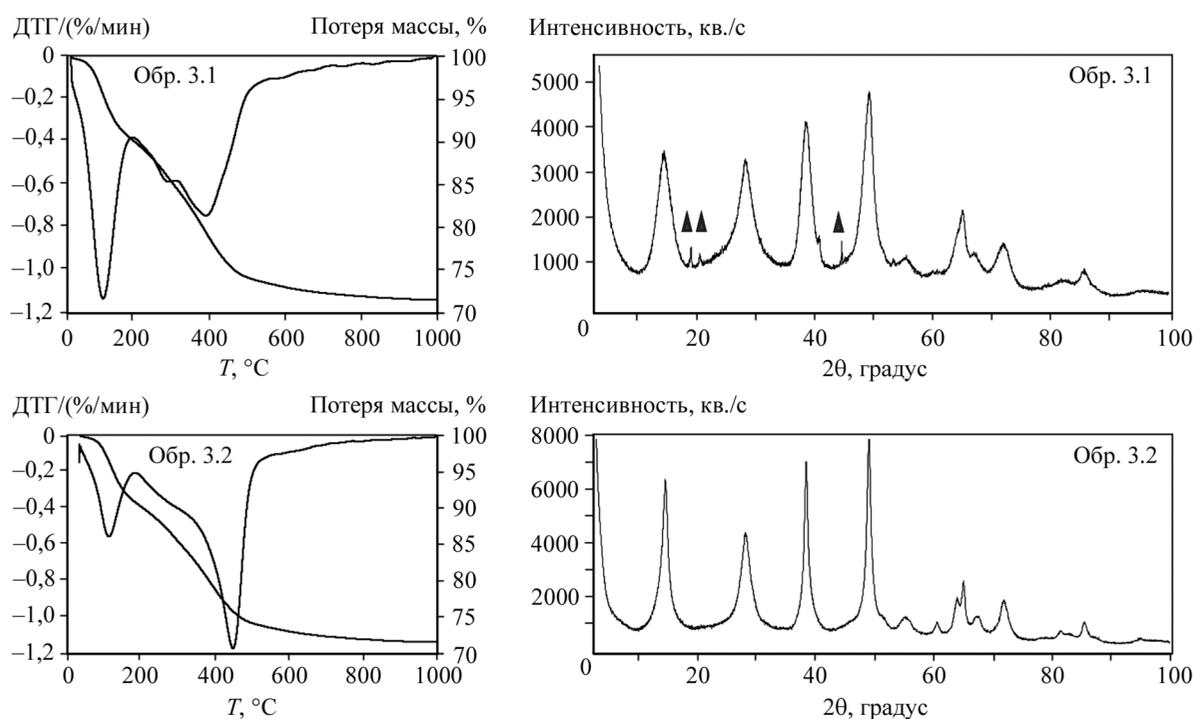


Рис. 3. ТГ-/ДТГ-кривые и дифрактограммы образцов ГОА 3.1 и 3.2 (треугольником отмечены рефлексы байерита, остальные – соответствуют бемиту/псевдобемиту)

роксида алюминия от бутылкообразных с узкими горлами (Н2) к щелеобразным, открытым со всех сторон (Н4) [32].

Продукт производителя № 2 (обр. 2.0) также получен по технологии переосаждения, однако с иным составом реагентной пары «растворитель — осадитель». Гидроксид алюминия представляет собой псевдобемит с наименьшим размером ОКР и содержит 15 % рентгеноаморфной фазы. В результате дегидратации гидроксида алюминия в оксид, $S_{уд}$ снижается незначительно, отмечается увеличение размеров кристаллитов по плоскости [400] и размера пор со смещением максимума на кривой распределения пор по размерам с 3,6 до 7,0 нм (см. табл. 1). Для продукта этого производителя также характерно высокое содержание примесей (см. табл. 2).

У производителя № 3 существует также два варианта технологии переосаждения. Причем образец 3.1 (рис. 3) представляет собой трехфазную систему, состоящую преимущественно из псевдобемита с размером ОКР 2,9 нм, незначительного количества байерита и 26 мас.% аморфной фазы, которая и обуславливает высокую площадь удельной поверхности образца ($310 \text{ м}^2/\text{г}$), образованную порами преимущественно диаметром 2,9 нм (см. табл. 1). После прокаливания $S_{уд}$ снижается до $220 \text{ м}^2/\text{г}$, вследствие значительного содержания аморфной фазы и байери-

та. Как и следовало ожидать, при дегидратации трехфазной системы гидроксидов и оксида алюминия (обр. 3.1) формируется трехфазная система оксидов, состоящая из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного Al_2O_3 . Это наиболее чистый продукт из всех исследованных образцов.

Второй гидроксид (обр. 3.2) не содержит аморфной фазы и представляет собой хорошо окристаллизованный, достаточно чистый бемит, со значительно большими размерами ОКР 8,1 нм и, как следствие, меньшей величиной площади удельной поверхности, которая практически не изменяется при фазовом превращении в широкопористый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с максимумом на кривой распределения пор по размерам при 11,7 нм.

Образец 4.0. получен путем регидратации рентгеноаморфного оксида алюминия, полученного по технологии термохимической активации гиббсита. Продукт представляет собой хорошо окристаллизованный бемит с размерами ОКР 6,8 нм и площадью удельной поверхности $204 \text{ м}^2/\text{г}$. Это один из наиболее широкопористых гидроксидов алюминия (как 1.1 и 3.2) с максимумом распределения пор при $D_{\max} = 8,3 \text{ нм}$. По своему составу и характеристикам он очень близок к образцу 1.1, что также относится и к соответствующим оксидам алюминия. Фазовое превращение в ходе дегидратации данного гидроксида алюминия в оксид сопровождается снижением величины ОКР до

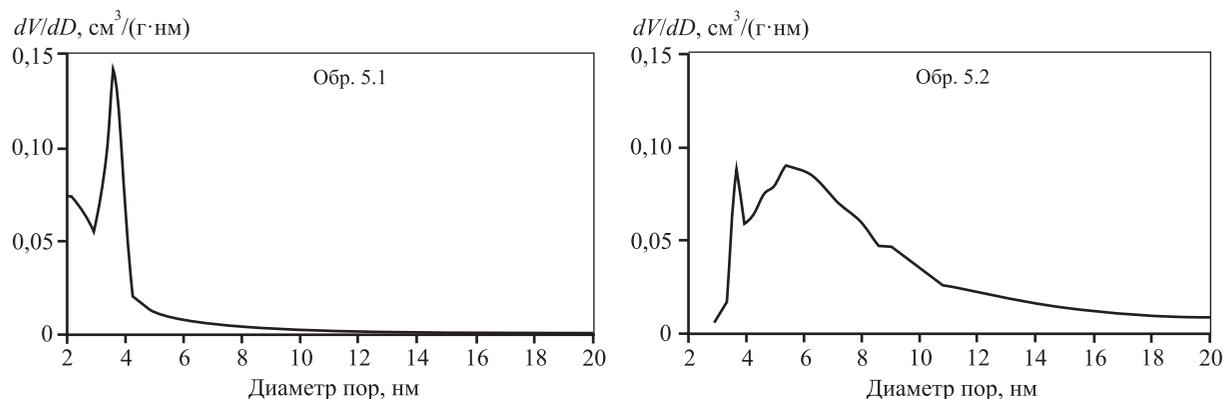


Рис. 4. Кривые распределения пор по размерам

5,0 нм (что характерно для всех хорошо окристаллизованных бемитов) и уменьшением площади удельной поверхности до $179 \text{ м}^2/\text{г}$ с формированием мезопор с максимумом на кривой распределения пор по размерам при диаметре 1,6 нм. Для образца данного производителя характерно наличие в значительных количествах (1,0 мас.%) ионов кремния.

Образцы 5.1 и 5.2 получены китайским производителем № 5 по технологии карбонизации с использованием ионселективных мембран. Они представляют собой псевдобемиты с размерами ОКР 2,8–3,0 нм и содержат большое количество аморфного гидроксида алюминия (около 40 мас.%), что обеспечивает значения площади удельной поверхности $306\text{--}374 \text{ м}^2/\text{г}$ и D_{max} при 3,6–3,7 нм.

Для образца 5.1. характерно достаточно высокое содержание кальция (0,28 мас.%) и кремния (0,31 мас.%), а в продукте 5.2. эти элементы отсутствуют, но присутствует сера в количестве 1,1 мас.%. Этот гидроксид чуть менее кристаллический, чем 5.1, но обладает значительным объемом пор ($0,8 \text{ см}^3/\text{г}$) (рис. 4). Можно предположить, что он представляет собой образец 5.1, отмытый раствором серной кислоты.

Прокаливанием этих гидроксидов алюминия получены продукты, состоящие из аморфного оксида алюминия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с величиной площади удельной поверхности $221\text{--}240 \text{ м}^2/\text{г}$. Для более чистого образца 5.2 объем пор составляет $0,86 \text{ см}^3/\text{г}$ с максимумом на кривой распределения пор по размерам при 11,3 нм.

Интересный продукт представлен производителем № 6. Он представляет собой монофазную систему, состоящую исключительно из байерита с низкими значениями площади удельной поверхности ($5,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор ($0,02 \text{ см}^3/\text{г}$). Для этого гидроксида также характерно значительное количество примесных ионов. Образующийся после прокаливания оксид алюминия представляет собой $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с вели-

чиной удельной поверхности $321 \text{ м}^2/\text{г}$, обусловленной тонкими порами диаметром 2,6 и 3,5 нм, и с объемом пор $0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

Заключение

Изученные в работе промышленные образцы гидроксидов алюминия отечественных и зарубежных производителей, в большинстве своем, представляют собой фазово-неоднородные продукты, содержащие бемит (псевдобемит), аморфную фазу и, в некоторых случаях, байерит. Наличие аморфной фазы, как правило, обуславливает более высокие значения площади удельной поверхности в гидроксидах алюминия и соответствующих оксидах.

Почти во всех образцах присутствуют примеси железа, кремния, кальция и если первые два элемента обусловлены использованием в качестве сырья промышленных тригидратов, то кальций, вероятнее всего, вносится на стадиях отмывки гидроксидов алюминия от побочных продуктов синтеза «жесткой» водой.

Как правило, хорошо окристаллизованные бемиты с размерами ОКР по плоскости [020] более 6 нм являются крупнопористыми с максимумами более 5 нм на кривых распределения пор по размерам. Из них после прокаливания формируются оксиды алюминия с максимумами распределения более 10 нм и величиной площади удельной поверхности около $170\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к ее значению в гидроксиде. При превращении в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и формировании плоскости [400] размер ОКР снижается.

Плохо окристаллизованные бемиты (ОКР по плоскости [020] $<4 \text{ нм}$) и псевдобемиты содержат значительное количество аморфного гидроксида и, как правило, представляют собой тонкопористые продукты с высоким значением площади удельной по-

верхности, которая значительно (на 15–40 %) снижается при прокаливании, а эффективный размер образующегося кристаллита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по плоскости [400] увеличивается.

Гидроксид алюминия байеритной морфологии представляет собой практически непористый образец с низким значением площади удельной поверхности, при прокаливании которого образуется тонкопористый $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низким значением объема пор и высокой площадью удельной поверхности, сформированной тонкими порами.

Понимание фазового состава гидроксидов алюминия имеет важное значение для предвидения трансформации текстуры при пептизации и прокаливании. Образующиеся фазово-неоднородные оксиды будут иметь разные кислотно-основные характеристики и температуры фазовых превращений, что неизменно скажется на активности и селективности каталитического процесса.

Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.

Литература

- Rudolph M., Motylenko M., Rafaja D. Structure model of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ based on planar defects // *IUCrJ*. 2019. V. 6. P. 116–127.
- Busca G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas // *Advances in Catalysis*. 2014. P. 319–404. DOI: 10.1016/b978-0-12-800127-1.00003-5.
- Baronskiy M.G., Tsybulya S.V., Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Snytnikov V.N. Structural properties investigation of different alumina polymorphs (η -, γ -, χ -, θ -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) using Cr^{3+} as a luminescent probe // *Journal of Luminescence*. 2022. V. 242. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118554>
- Francisco G.E., Nogueira, Yvan J.O., Asencios, Cristiane B., Rodella, André L.M., Porto, Elisabete M. Assaf. Alternative route for the synthesis of high surface-area $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ catalyst from aluminum waste // *Materials Chemistry and Physics*. 2016. V. 184. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.032>
- Исмагилов З.Р., Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. ГПНТБ СО РАН: Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. Новосибирск. 1998. 82 с.
- Phung T.K., Lagazzo A., Crespo M.Á.R., Escribano V.S., Busca G. // *Journal of Catalysis*. 2014. V. 311 P. 102–113.
- Rana M., Ramirez J., Gutierrezalejandro A., Ancheyta J., Cedenno L., Maity S. // *Journal of Catalysis*. 2007. V. 246. P. 100–108.
- Liu X., Li X., Yan Z. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 121–122. P. 50–56.
- Пинаева Л.Г., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С. // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 5. С. 391–406.
- Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Глазырин А.В., Данилевич В.В., Харина И.В. // *Катализ в промышленности*. 2016. Т. 16. № 1. С. 6–12.
- Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1990. 265 с.
- Кругляков В.Ю., Глазырин А.В., Исупова Л.А. // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. № 2. С.132–141.
- Исупова Л.А., Коваленко О.Н., Андреева А.В., Ведерников О.С., Ламберов А.А., Пимерзин А.А., Резниченко И.Д., Тыщенко В.А., Клейменов А.В., Пармон В.Н. // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. № 6. С. 368–381.
- Молчанов В.И., Иванова А.С., Пахомов Н.А., Лавренов А.В., Старцева Л.Я. // *Каталитический бюллетень*. 2008. № 48. С. 13–37.
- Патент РФ 2612288, опубл. 2017.
- Патент РФ 2574583, опубл. 2016.
- Pigeon Th., Chizallet C., Raybaud P. // *J. Catal.* 2022. V. 405. P. 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.011>
- Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин. 2010. 288 с.
- Ильин А.П., Гордина Н.Е. Химия твердого тела. ГОУ ВПО Ивановский гос. хим.-технологический ун-т. 2006. 216 с.
- Boretskaya A., Il'yasov I., Egorova S., Popov A., Lamberov A. // *Mater. Today Chem*. 2020. V. 18. Art. 100371. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100371>
- Борейская А.В., Фарид М.И., Егорова С.Р., Ламберов А.А. // *Катализ в промышленности*. 2023. № 2. С. 48–57. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-2-48-57>
- Bond G.C. Metal-catalysed reactions of hydrocarbons // Springer Science & Business Media. 2005. P. 666.
- Ardiaca N.O., Bressa S.P., Alves J.A., Martinez O.M., Barreto G.F. // *Catal. Today*. 2001. V. 64. P. 205–215. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00524-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00524-1)
- Xin-Qian Gao, Wen-Cui Li, Bin Qiu, Jian Sheng, Fan Wu, An-Hui Lu // *Journal of Energy Chemistry*. 2022. V. 70. P. 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.048>
- Танашев, Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А., Иванова А.С., Литвак Г.С., Амосов Ю.И., Рудина Н.А., Шмаков А.Н., Степанов А.Г., Харина И.В., Кулько Е.В., Данилевич В.В., Балашов В.А., Кругляков В.Ю., Золотарский И.А., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 1. С. 161–170.
- Патент РФ 2322290, опубл. 2008.
- Кулько, Е.В., Иванова А.С., Кругляков В.Ю., Мороз Э.М., Шеффер К.И., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 2. С. 332–342.
- Патент РФ 2558891, опубл. 2015.
- Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Перевод с англ. под ред. З.З. Высоцкого. М.: «Мир», 1973. 645 с.
- Boretskaya A., Il'yasov I., Lamberov A., Popov A. // *Appl. Surf. S.* 2019. V. 496. Art. 143635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143635>
- Santos P.S., Coelho A.C.V., Santos H.S., Kiyohara P.K. // *Mater. Res.* 2010. V. 12. P. 437–445. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000400012>
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.