

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГИББСИТА НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРУПНЫХ ФЛОКУЛ ПРОДУКТОВ ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© С.Р.Егорова, А.А.Ламберов

Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: segorova@ Rambler.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2014 г.

Методами термического, рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота изучены фазовый состав гиббсита и его влияние на величину удельной поверхности получаемых крупных флокул продуктов дегидратации гиббсита при термической обработке при 250–600 °С на воздухе. Показано, что при дегидратации гиббсита формируются фазы крупнокристаллического и мелкокристаллического бемита, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБМ}}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{БМ}}$. Для всех фаз определены коэффициенты, характеризующие вклады фаз в величину удельной поверхности. Установленные коэффициенты для крупнокристаллического, мелкокристаллического бемита и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой достоверностью позволяют рассчитать величину удельной поверхности продуктов дегидратации гиббсита при известном фазовом составе. Величина $K_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ не отражает действительного вклада $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в общую удельную поверхность продуктов дегидратации гиббсита вследствие протекающих текстурных трансформаций в оксидной фазе при $T > 350^\circ\text{C}$.

В настоящее время крупные флокулы микрометровых размеров (10–250 мкм) продуктов дегидратации гиббсита находят широкое применение в качестве алюмооксидных носителей микросферических катализаторов ряда нефтехимических процессов, в которых контакт углеводородов с катализатором осуществляется в условиях псевдооживления. В таких процессах, как дегидрирование изобутана или изопентана, окислительное хлорирование этилена, применяются катализаторы, синтезированные с использованием микросферических алюмооксидных носителей с площадью удельной поверхности до $180 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [1, 2].

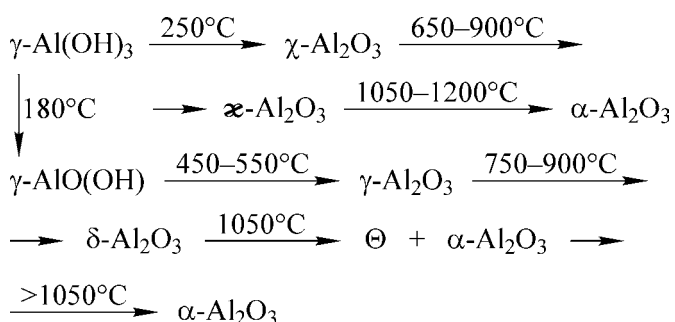
В качестве исходного сырья при синтезе таких носителей обычно используют синтетический гиббсит. Флокулы синтетического гиббсита имеют размеры диаметром от 0.1 примерно до 500 мкм в зависимости от условий кристаллизации [3], что позволяет формировать гранулометрический состав катализаторов для конкретных условий кипящего слоя. В качестве алюмооксидного носителя непосредственно флокулы гиббсита не используют ввиду низкой (менее $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) величины удельной поверхности. Поэтому для получения предшественников или собственно алюмооксидных носителей катализаторов осуществляют дегидратацию гиббсита, что приво-

дит к образованию пористых агломератов кристаллов оксогидроксидных соединений алюминия [4–6]. Величина удельной поверхности является важнейшим параметром пористой системы алюмооксидных носителей, так как при синтезе катализаторов, например, методом нанесения она обуславливает концентрацию и дисперсность закрепляемых частиц активных фаз, поверхностную концентрацию центров кислотного и основного характера, количество и тип доступных, выходящих на поверхность граней кристаллов. Величина удельной поверхности пор зависит от размеров кристаллов образующихся фаз и способа их взаимной координации (упорядоченная, неупорядоченная). В зависимости от размера и количества кристаллов, образующих поры, их диаметр и величина удельной поверхности стенок пор могут изменяться в широких пределах [7].

Закономерностям формирования фаз при дегидратации гиббсита посвящено большое число работ [4–20]. Установлены основные направления фазовых переходов гиббсита как при высоких [8, 9, 12], так и низких [10, 11, 13–20] скоростях нагрева. В первом случае в ходе термохимической или центробежно-термической активации [8, 9, 12] гиббсит трансформируется в рентгеноаморфный продукт, который по структуре близок к предшественнику, обладает тер-

мической стабильностью до 800°C, повышенной реакционной способностью: $2\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \rho\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Величина удельной поверхности таких алюмооксидных носителей изменяется от 90 до 330 м²·г⁻¹, при этом они содержат значительное количество непрореагировавшего гиббсита [6, 21].

Другим доступным способом получения алюмооксидных носителей является термическая обработка гиббсита 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 двум параллельным маршрутам, начиная с образования бемита и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6, 13, 17, 19, 20]:



Бемит формируется при $T > 180^\circ\text{C}$, что внутри крупных частиц гиббсита обусловлено затрудненной диффузией выделяющейся воды и созданием в них гидротермальных условий [5]. Для кристаллизации $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 спайности, а также образования открытых пор в структуре крупных кристаллов. В реальных условиях этот процесс осуществляется только при температуре $T \geq 250^\circ\text{C}$ [22], так как для образования плотноупакованных алюмоокислородных слоев в оксиде необходимо сближение слоев гидроксильных ионов в гиббсите. В зависимости от условий термической обработки (температура, длительность) будут формироваться флокулы различного фазового состава. При этом содержание каждой из образующихся фаз, параметры ее кристаллов, плотность их упаковки будут обуславливать величину удельной поверхности получаемых продуктов дегидратации гиббсита. Очевидно, что регулирование и управление параметрами пористой системы и, в частности, величиной удельной поверхности алю-

моксидных носителей и катализаторов на их основе возможно уже на стадии фазовых переходов гиббсита.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий термической обработки на воздухе на фазовый состав продуктов дегидратации и определение вклада образующихся фаз оксогидроксидных соединений алюминия в их величину удельной поверхности.

Экспериментальная часть

Исходным соединением являлся гиббсит марки ГД00 производства ОАО «Богословский алюминиевый завод». Для исследования фазовых переходов при нагревании от 250 до 500°C отбирали флокулы размером 40–180 мкм, нагрев которых до заданной температуры осуществляли со скоростью 5 град×мин⁻¹ в атмосфере воздуха в течение 10–540 мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с использованием длинноволнового излучения $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором. Интервал углов 2θ составлял 5–90° с шагом 0.05°. Идентификацию фаз проводили в соответствии с наличием в спектре дифракционных линий фаз $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (ICSD 200599), $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (ICSD 6162), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD 66559), $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD 13–373). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова–Шерера. Ошибка определения размера ОКР около 10%.

Термический анализ* (ТА) проводили на совмещенном ТГ-ДСК анализаторе STA-449C Jupiter (Netzsch), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos, в интервале 30–1000°C со скоростью нагрева 10 град·мин⁻¹ в потоке аргона. Концентрации фаз рассчитывали из количества выделяемой воды при дегидратации гидроксидов алюминия, учитывая, что при терморазложении гиббсита формируются фазы бемита и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в массовом соотношении примерно 1:1.

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

* Измерения выполнены А.В.Герасимовым в Федеральном центре коллективного пользования Казанского (Приволжского) федерального университета при поддержке Российского агентства по науке и инновациям.

Измерения удельной поверхности S и объема пор V проводили на универсальном анализаторе Autosorb iQ (Quantachrome). Удельную поверхность рассчитывали исходя из площади поверхности молекулы азота 0.162 nm^2 , плотности N_2 в нормальном жидком состоянии 0.808 г·см^{-3} . Точность измерения $\pm 5\%$. Изотермы адсорбции получены при -196°C после дегазации образца при 500°C до остаточного давления 0.013 Па . Расчеты распределения поверхности и объемов пор по диаметрам пор проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета–Джойнера–Хайленда [4]. Точность измерения $\pm 5\%$.

ИК спектроскопические измерения выполняли на приборе Bruker Vertex 70 при комнатной температуре. Образцы прессовали в таблетки с КВг. Спектры регистрировали с разрешением 1 см^{-1} и усредняли по 128 сканированиям. Разложение спектров на гауссовы компоненты и их оптимизацию выполняли в программе ORIGIN.

Обсуждение результатов

Дегидратацию гиббсита проводили в атмосфере воздуха в интервале $250\text{--}600^\circ\text{C}$, когда возможно получение сложных многофазных смесей [5] с различными комбинациями непрореагировавшего гиббсита, бемита, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные о фазовом составе, параметрах пористой системы исходного гиббсита и продуктов его дегидратации приведены в табл. 1.

При 250°C в первую очередь формируется крупнокристаллический бемит (Бм), концентрация которого с повышением температуры до 350°C достигает $56 \text{ мас}\%$. Образующийся Бм содержит 1.02 моль H_2O на 1 моль Al_2O_3 , размеры ОКР его кристаллов составляют в среднем $D_{(020)} = 50.5$ и $D_{(120)} = 40.5 \text{ нм}$, что немного меньше размеров кристаллов исходного гиббсита (табл. 2). При $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в продуктах дегидратации идентифицируется также мелкокристаллический бемит (МБм) в количестве до $24 \text{ мас}\%$, о чем свидетельствует появление на кривых ДСК (рис. 1) дополнительного эндотермического эффекта в области $320\text{--}460^\circ\text{C}$ с температурным минимумом при $418\text{--}426^\circ\text{C}$.

Одновременное уширение линий бемита на дифрактограммах образцов и сохранение их положения при прежних значениях углов 2θ говорит об идентичном содержании структурной воды в мелкокристалли-

ческом и крупнокристаллическом бемите. Проведенные расчеты показали, что усредненные размеры ОКР бемита, включающего как крупнокристаллическую, так и мелкокристаллическую формы, уменьшаются до $D_{(020)} = 36.7\text{--}38.0$ и $D_{(120)} = 34.9\text{--}$

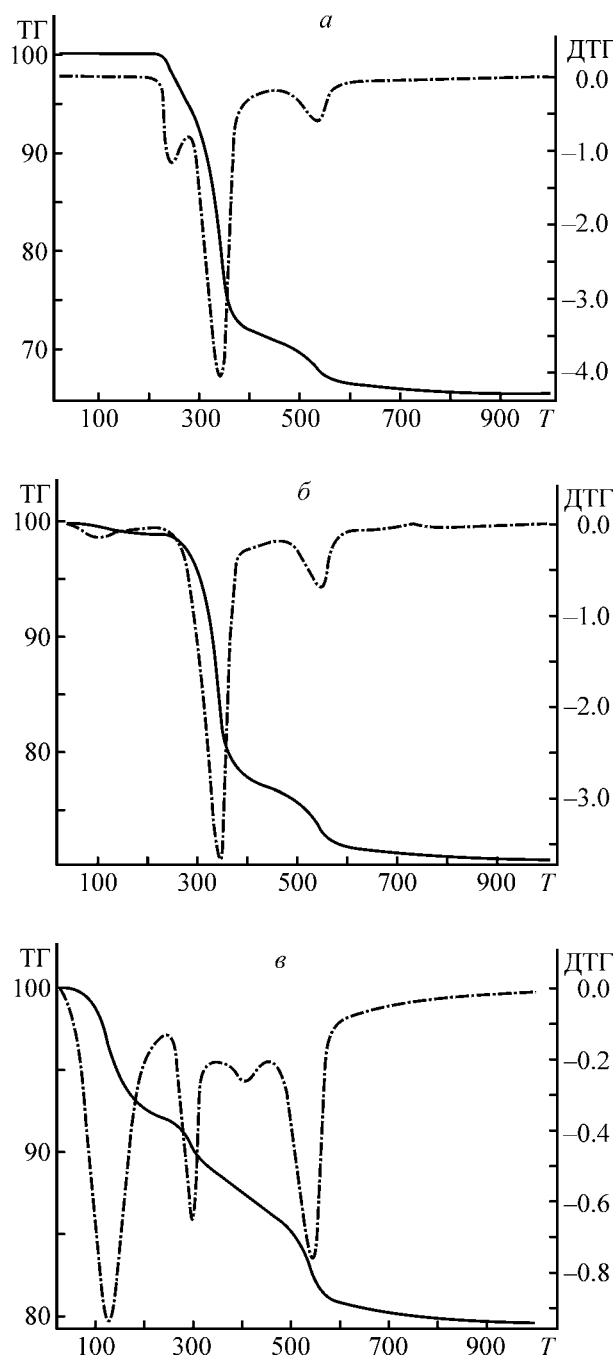


Рис. 1. Термические кривые для исходного гиббсита (а) и образцов, полученных его термической обработкой при $T = 250^\circ\text{C}$, $\tau = 420$ мин (б), $T = 300^\circ\text{C}$, $\tau = 300$ мин (в). ТГ – изменение массы (%), ДТГ – скорость изменения массы ($\% \cdot \text{мин}^{-1}$), T – температура ($^\circ\text{C}$).

Таблица 1
Влияние условий термической обработки на фазовый состав и параметры пористой системы продуктов дегидратации гиббсита

Условия обработки	Содержание фазы, мас%/ $S_{\text{теор}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, для фазы						$S_{\text{БЭТ}}$	$S_{\text{ВН}}$	$V_{\text{БЭТ}}$	$V_{\text{ВН}}$	D_{max} , нм/ dS/dD , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} / \text{нм}$, в области диаметров пор, нм		
	τ , мин	T , °С	Бм	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	МБм	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$					$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
Гиббит													
250	30	–	–	–	–	–	1	1	–	–	–	–	–
	60	21/8	–/–	–/–	–/–	–/–	1	2	0.01	0.01	–/–	–/–	3.9/2.5
	180	23/9	–/–	–/–	–/–	–/–	1	2	0.01	0.01	–/–	–/–	3.9/1.1
	300	23/9	–/–	–/–	–/–	–/–	1	3	0.01	0.01	–/–	–/–	3.9/2.01
	540	27/11	–/–	–/–	–/–	–/–	22	26	0.03	0.03	–/–	–/–	3.9/21.9
300	30	24/10	6/24	–/–	–/–	–/–	46	59	0.06	0.06	2.0/6.1	–/–	3.9/74.5
	60	21/9	–/–	–/–	–/–	–/–	9	26	0.03	0.04	–/–	–/–	3.9/47.6
	120	28/11	8/30	–/–	–/–	–/–	49	124	0.06	0.06	2.0/27.5	–/–	3.9/71.9
	180	33/13	9/34	12/58	–/–	–/–	96	296	0.10	0.10	2.0/65.7	3.1/8.6	3.9/63.1
	240	44/18	25/98	21/101	–/–	–/–	240	329	0.17	0.17	2.0/267.3	3.1/21.6	3.9/74.8
350	300	46/18	31/122	21/104	2/3	–/–	282	344	0.19	0.20	2.0/249.7	3.1/45.2	3.9/89.0
	420	48/19	29/114	22/108	1/2	–/–	271	327	0.20	0.22	2.0/235.0	3.1/36.7	3.9/82.3
	540	49/20	28/112	20/98	3/5	–/–	261	320	0.19	0.21	2.0/218.5	3.1/32.2	3.9/99.0
	30	34/13	10/40	12/57	–/–	–/–	120	161	0.12	0.12	2.0/94.5	3.1/12.9	3.9/94.3
	60	44/18	24/95	18/89	–/–	–/–	218	280	0.17	0.18	2.0/176.8	3.1/29.7	3.9/59.0
420	120	48/19	29/114	19/95	4/6	–/–	212	296	0.20	0.02	2.0/145.1	3.5/75.8	3.9/104.1
	240	51/20	28/110	9/43	3/19	–/–	207	305	0.20	0.22	2.0/160.2	3.5/70.9	3.9/104.5
	300	49/19	30/118	12/59	10/15	–/–	217	306	0.20	0.22	2.0/158.4	3.5/63.4	3.9/85.9
	420	50/20	28/113	9/43	13/19	–/–	207	297	0.21	0.23	2.0/146.0	3.5/106.9	3.9/102.8
	540	55/22	25/99	–/–	20/30	–/–	196	286	0.20	0.21	2.0/136.5	3.5/106.3	3.9/96.6

Таблица 1 (Продолжение)

Условия обработки		Содержание фазы, мас%/ $S_{\text{теор}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, для фазы						$S_{\text{БЭТ}}$	$S_{\text{ВН}}$	$V_{\text{БЭТ}}$	$V_{\text{ВН}}$	D_{max} , $\text{нм}/dS/dD$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}/\text{нм}$, в области диаметров пор, нм	
T , °С	τ , мин	Бм	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	МБм	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	2.0–2.5	3.1–3.7	3.9–5.0	
400	30	51/20	26/104	18/89	5/7	214	301	0.20	0.22	2.0/162.3	3.5/68.1	3.9/91.5	
	60	49/20	29/116	13/64	9/14	219	300	0.21	0.22	2.5/148.8	3.5/92.6	3.9/91.8	
450	120	56/22	24/97	–/–	20/31	182	272	0.20	0.22	2.5/120.9	3.5/117.6	3.9/93.3	
	240	52/21	25/100	–/–	23/35	178	261	0.20	0.22	2.5/113.6	3.5/160.0	3.9/92.2	
	300	54/22	25/98	–/–	21/33	198	281	0.22	0.24	2.5/122.7	3.5/155.4	3.9/90.9	
	420	53/21	26/99	–/–	22/34	198	282	0.22	0.23	2.5/126.2	3.5/167.7	3.9/72.8	
	540	52/21	25/98	–/–	23/35	201	278	0.22	0.24	2.5/119.7	3.5/181.2	3.9/81.1	
	60	51/20	25/80	–/–	24/36	185	257	0.22	0.23	2.5/90.2	3.5/216.2	3.9/81.8	
500	180	40/16	27/85	–/–	33/50	175	237	0.22	0.24	2.5/50.9	3.5/330.7	3.9/62.6	
	300	41/17	27/85	–/–	32/49	166	246	0.22	0.24	2.5/61.9	3.5/292.9	3.9/69.5	
	420	27/11	29/92	–/–	45/67	164	233	0.23	0.25	2.5/32.9	3.5/343.3	3.9/18.0	
	540	18/7	30/96	–/–	52/78	167	247	0.24	0.26	2.5/39.9	3.5/370.3	3.9/20.2	
550	60	29/12	28/71	–/–	43/64	160	236	0.25	0.27	2.5/25.3	3.7/246.1	3.9/19.2	
	180	17/7	30/76	–/–	53/80	158	250	0.27	0.29	2.5/29.7	3.7/199.4	3.9/14.4	
	300	–/–	33/82	–/–	67/101	150	214	0.26	0.27	2.5/9.7	–/–	4.5/149.4	
600	60	–/–	33/82	–/–	67/101	142	206	0.25	0.26	–/–	–/–	4.5/135.2	
	180	–/–	33/82	–/–	67/101	158	220	0.27	0.28	–/–	–/–	4.5/151.3	
600	60	–/–	33/82	–/–	67/101	124	182	0.25	0.27	–/–	–/–	4.7–5.0/102.1	

Таблица 2

Влияние условий термической обработки гиббсита на размеры ОКР кристаллов фаз

Условия обработки		ОКР, нм									
T, °C	τ, мин	гиббсит		смесь Бм и МБм		рассчитано для МБм*		смесь χ -Al ₂ O ₃ и γ -Al ₂ O ₃		рассчитано для γ -Al ₂ O ₃	
		D ₍₀₀₂₎	D ₍₁₁₀₎	D ₍₀₂₀₎	D ₍₁₂₀₎	D ₍₀₂₀₎	D ₍₁₂₀₎	D ₍₄₄₀₎	D ₍₀₀₄₎	D ₍₄₄₀₎	D ₍₀₀₄₎
Гиббсит		67.5	55.0								
250	60	65.8	57.0	50.2	38.6						
	180	58.5	55.0	51.3	40.4						
	300	57.6	55.0	50.2	42.3						
	540	54.8	55.0	48.5	40.6						
300	180	36.2	30.0	37.8	36.8	11.8	28.9				
	240	34.0	29.9	36.7	34.9	10.9	23.9				
	300	30.1	28.7	39.7	35.5	17.4	24.7	15.0	32.1		
350	60	30.3	27.2	37.6	36.2	7.2	25.8				
	180			38.0	33.0	5.1	12.8	13.0	28.5	2.5	9.4
	300			40.0	34.7	2.0	12.3	12.5	27.9	2.9	8.5
400	60			40.0	34.0	2.4	9.7	12.7	26.7	2.7	8.1
	180			41.6	40.4						
	300			46.0	42.5			11.3	24.1	3.7	7.7
	540			39.2	40.6			11.1	24.1	3.9	9.6
450	300			36.4	40.6			9.3	18.1	3.0	2.5
	540			35.8	41.1			7.7	14.0	3.2	3.0
500	180			41.6	41.2			8.1	14.3	4.0	3.8
	300			36.0	40.5			6.4	11.6	2.4	2.5

* При расчетах использовали усредненные значения размеров частиц бемита.

36.8 нм (табл. 2). При этом размеры ОКР частиц МБм, вычисленные из вклада каждого из образующихся бемитов в величину ОКР, составляют $D_{(020)} = 7.2$ – 17.4 и $D_{(120)} = 23.9$ – 28.9 нм (табл. 2). Формированию МБм способствует предварительная «фрагментация» кристаллов его предшественника – гиббсита. Это подтверждается существенным (в 1.8–2.3 раза) уменьшением размеров ОКР его кристаллов (табл. 2), которые в свою очередь коррелируют с величиной площади п.п. при 3471 см^{-1} на ИК спектрах образцов в области валентных колебаний ОН-групп, определенной путем разложения на гаус-

совы компоненты (рис. 2). Одновременное уменьшение размеров ОКР и увеличение площади для п.п. при 3471 см^{-1} свидетельствует об увеличении количества ОН-групп на боковых гранях кристаллов гиббсита [23].

Как самостоятельная без примеси γ -Al₂O₃ фаза χ -Al₂O₃ идентифицируется только в полученных при 250 и 300°C образцах в количестве до 33 мас%. Формирующиеся при этом кристаллы χ -Al₂O₃ имеют размеры ОКР $D_{(440)} = 15.0$ и $D_{(004)} = 32.1$ нм (табл. 2).

С увеличением температуры прокаливания гиббсита в продуктах дегидратации возрастает доля оксидной составляющей уже за счет формирования фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующейся при дегидратации как МБм (350–400°C), так и Бм (450–500°C). При 400°C завершается дегидратация МБм примерно через 120 мин. При 500°C завершается дегидратация Бм через ~300 мин.

Пористую систему образцов анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота. При расчетах величин удельной поверхности и объема пор использовали известные методы БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}, V_{\text{БЭТ}}$) и Баррета–Джойнера–Хайленду ($S_{\text{ВЛН}}, V_{\text{ВЛН}}$) [7, 24]. Из данных табл. 1 видно, что значения $V_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{ВЛН}}$ образцов близки, а $S_{\text{БЭТ}}$ и $S_{\text{ВЛН}}$, напротив, в 1.2–3.1 раза отличаются друг от друга. Как известно [24], метод БЭТ достоверен в случае хорошо определяемой точки Б на адсорбционной ветви изотермы и значениях параметра $S_{\text{БЭТ}}$ в интервале 50–150. Оба фактора выполняются для всех исследованных продуктов дегидратации гиббсита. Рассчитанное значение параметра $S_{\text{БЭТ}}$ изменяется от 57 до 137, поэтому для дальнейшего анализа удельной поверхности и объема пор были приняты величины $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{БЭТ}}$.

Как следует из данных табл. 1, при нагревании гиббсита в наибольшей степени изменяется величина удельной поверхности. При 300°C и выдержке в течение 300 мин $S_{\text{БЭТ}}$ возрастает до максимального значения 282 м²·г⁻¹. В таких условиях формируются преимущественно тонкие поры диаметром D_{max} менее 3 нм. При дальнейшем повышении температуры до 600°C $S_{\text{БЭТ}}$ снижается, а объем пор монотонно повышается, стабилизируясь на уровне $V_{\text{БЭТ}} = 0.20\text{--}0.26$ см³·г⁻¹.

Поскольку продукты дегидратации гиббсита являются многофазными, отмечаемые изменения в удельной поверхности во многом будут определяться количеством, размерами, упаковкой кристаллов, а также трансформациями, происходящими с каждой из формирующихся фаз. Для оценки влияния последних был введен параметр, характеризующий вклад отдельной фазы в величину удельной поверхности, в качестве которого приняли теоретическую удельную поверхность $S_{\text{теор}}^{\text{фаза}}$. Для ее расчета вычисляли коэффициент, соответствующий величине удельной поверхности, которая обеспечивается единицей массы образующегося оксо- или гидроксидного соединения алюминия: $K_{\text{фаза}} = S_{\text{БЭТ}}^{\text{фаза}}/c_{\text{фаза}}$. Таким образом, теоретическую удельную поверхность

отдельной фазы определяли по формуле $S_{\text{теор}}^{\text{фаза}} = K_{\text{фаза}}c_{\text{фаза}}$. Например, коэффициент $K_{\text{Бм}}$ для крупнокристаллического бемита – это усредненная величина, которую определяли с учетом изменений количества и величины удельной поверхности для ряда образцов, в которых еще не формируются другие фазы. Коэффициент $K_{\text{Бм}} = 0.4$ означает, что при 100%-ном содержании Бм удельная поверхность образца составит 40 м²·г⁻¹. Полученная величина входит в интервал известных для бемита значений [4, 6]. Аналогичные расчеты выполняли при определении коэффициентов для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($K_{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3}$) и МБм ($K_{\text{МБм}}$). При этом было сделано допущение, что в составе многокомпонентных систем значение $K_{\text{Бм}}$

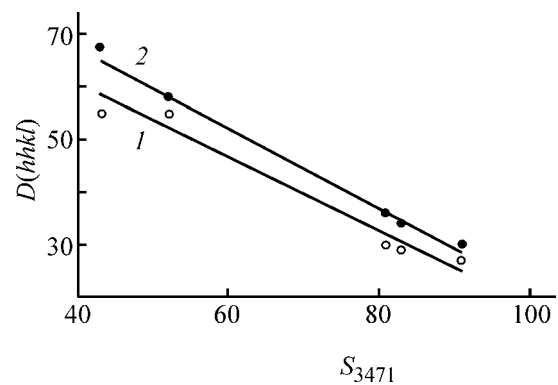


Рис. 2. Зависимость размеров ОКР $D(hhkl)$ (нм) кристаллов гиббсита от площади п.п. при $\nu(\text{OH}) = 3471$ см⁻¹ S_{3471} (кв. отн.ед.) на ИК спектрах образцов. 1 – $D_{(110)}$, 2 – $D_{(002)}$.

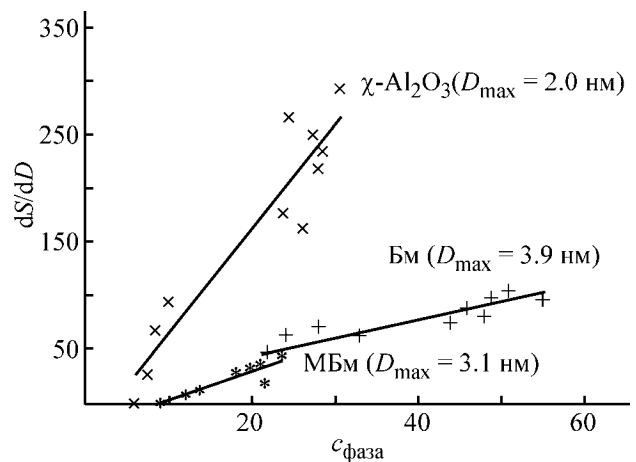


Рис. 3. Зависимость интенсивности максимумов на дифференциальных кривых распределения удельной поверхности dS/dD (м²·г⁻¹·нм⁻¹) от концентрации фаз $c_{\text{фаза}}$ (мас%) в образцах.

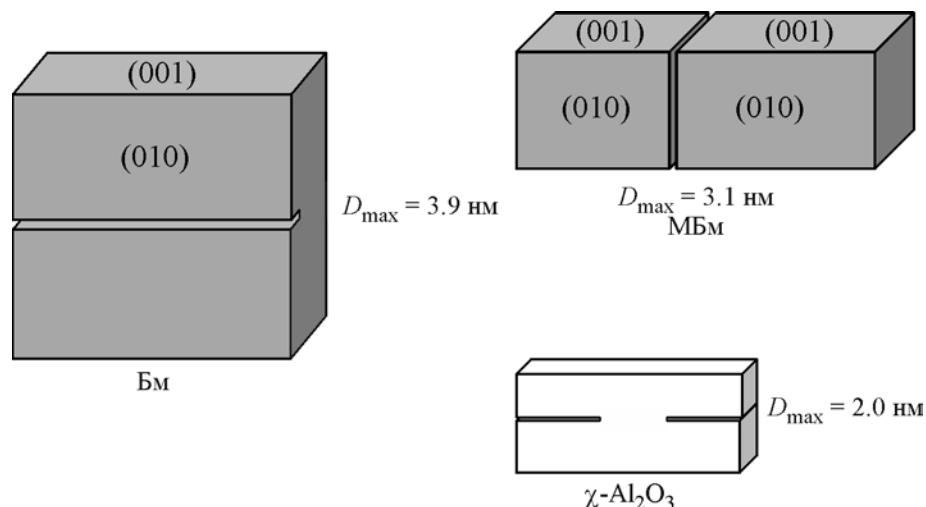


Рис. 4. Формирование пор в продуктах дегидратации гиббсита.

сохраняется вследствие постоянства размеров ОКР кристаллов Бм во всем исследуемом температурном интервале (табл. 2). В результате проведенных вычислений значения коэффициентов $K_{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3}$ и $K_{\text{МБМ}}$ составили 4.0 и 4.9 соответственно.

Отмечается корреляция интенсивностей отдельных максимумов D_{max} на дифференциальных кривых распределения удельной поверхности по диаметрам пор с концентрациями фаз Бм, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МБМ (рис. 3).

Так, формированию и разложению Бм сопутствует появление, возрастание и уменьшение вплоть до исчезновения интенсивности максимума при диаметре пор 3.9 нм (табл. 1). Количество таких пор незначительно, так как порометрический объем, который ими обеспечивается, не превышает $0.06 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а вклад в общую удельную поверхность исходя из расчета теоретической величины $S_{\text{теор}}^{\text{БМ}}$ при максимальной концентрации 56 мас% не более $22 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Столь низкая величина удельной поверхности может обуславливаться плотной упаковкой крупных кристаллов такого бемита. Поры диаметром 3.9 нм могут представлять собой трещины в частицах Бм (рис. 4), полученные в результате расслаивания части кристаллов исходного гиббсита вдоль плоскости спайности, размеры ОКР которого при этом сохраняются и незначительно превышают размеры ОКР формирующегося из них в дальнейшем крупнокристаллического бемита.

В отличие от Бм фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МБМ, напротив, вносят наибольший вклад в удельную поверхность, что

наиболее выражено на стадии их формирования и накопления в интервале температур 300–350°C. По достижении максимальных концентраций фаз величины теоретической удельной поверхности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МБМ очень близки и составляют 122 и $116 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Столь высокие значения $S_{\text{теор}}^{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3}$ и $S_{\text{теор}}^{\text{МБМ}}$ обусловлены формированием в них наиболее тонких пор диаметром 2.0 и 3.1 нм соответственно (рис. 3).

Порами диаметром 3.1 нм могут являться промежутки между параллельными стенками частиц МБМ (рис. 4). Наиболее тонкие поры диаметром 2.0 нм, вероятно, представляют собой дефекты в кристаллах $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде микрощелей (рис. 4), остающихся между плотноупакованными алюмоокислородными слоями вследствие неполного сращивания двойных слоев гидроксильных ионов при их сближении в ходе фазового перехода гиббсита и образования связей Al–O–Al в структуре оксида.

Рассчитанные коэффициенты для Бм, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МБМ позволяют с высокой точностью оценить значения поверхностей, обеспечиваемых этими фазами. Об этом свидетельствует представленная на рис. 5 корреляция величин $S_{\text{БЭТ}}$ и теоретической удельной поверхности ($S_{\text{теор}} = S_{\text{теор}}^{\text{БМ}} + S_{\text{теор}}^{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3} + S_{\text{теор}}^{\text{МБМ}}$) многофазных образцов. Полученные значения соответствуют линейной зависимости (линия 1), поэтому установленные коэффициенты $K_{\text{БМ}}$, $K_{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $K_{\text{МБМ}}$ могут быть использованы для определения величин удельной поверхности продуктов дегидратации гиббсита при известном фазовом составе.

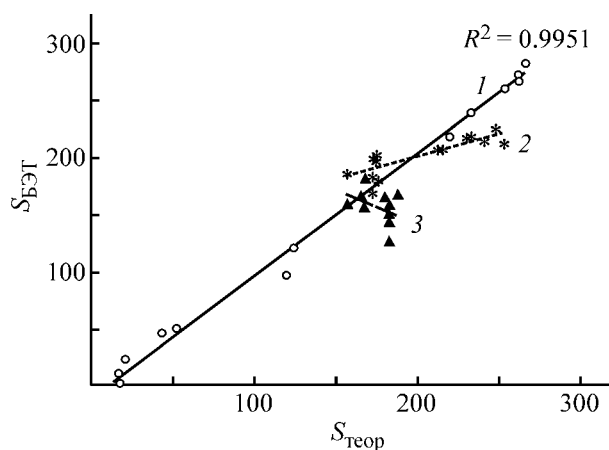


Рис. 5. Сопоставление теоретической удельной поверхности $S_{\text{теор}}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) с величиной $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) для образцов, в которых формируются фазы Бм, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МБм (1), МБм разлагается до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ (2), Бм разлагается до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$ (3).

В отличие от вышерассмотренных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ расчетные значения коэффициента $K_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ колеблются в интервале 2.6–1.0, что обусловлено стадийной дегидратацией сначала МБм, а затем дегидратацией Бм. Даже при использовании в расчетах среднего значения $K_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 1.5$ теоретическая удельная поверхность оксида $S_{\text{теор}}^{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ при наибольшей концентрации составит значительную величину – $101 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 1).

Тем не менее это значение не отражает действительного вклада $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в общую удельную поверхность продуктов дегидратации гиббсита. Это связано с тем, что именно с момента фазовых переходов МБм и далее Бм в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$ соответственно отмечается существенное уменьшение величины $S_{\text{БЭТ}}$ в исследуемых образцах вследствие текстурных трансформаций, сопровождающих данный процесс. На зависимости $S_{\text{БЭТ}}$ от $S_{\text{теор}}$ влияние таких трансформаций отражается отклонением от линейности (рис. 5). Отклонение по линии 2 обусловлено трансформациями, происходящими при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ при кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$, по линии 3 – при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ при кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$. Изменения удельной поверхности в случае кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ обусловлены трансформациями в пористой системе, протекающими в области диаметров пор менее 5 нм. Исчезают с одновременно подвергаясь термическому разложению мелкокристаллическим бемитом поры диаметром 3.1 нм, но появляются новые – диаметром 3.5 нм, обусловлен-

ные фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ (табл. 1). Следствием повышения температуры дегидратации является также одновременное снижение почти в 2 раза интенсивности максимума при $D_{\text{п}} = 2.0$ нм, что свидетельствует также о трансформациях в пористой системе $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем сращивания микрощелей с образованием новых связей Al–O–Al. Последнее, вероятно, приводит к уменьшению размеров первичных частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кристаллы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$ также имеют близкие размеры ОКР с кристаллами оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ (табл. 2), вследствие чего образуются поры также преимущественно диаметром 3.5 нм, о чем свидетельствует дальнейшее значительное увеличение интенсивности соответствующего максимума на дифференциальных кривых распределения поверхности пор (табл. 1) при одновременном уменьшении вплоть до исчезновения максимума при диаметре 3.9 нм. Можно предположить, что происходит смыкание пор по плоскостям кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$ с последующей дегидратацией поверхностных гидроксильных групп и образованием новых связей Al–O–Al в его структуре. Это способствует уширению пор до 4.5–5.0 нм при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ (табл. 1). Последнее обуславливает дальнейшее уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ в образцах до $124 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Выводы

1. Термическая обработка флокул гиббсита на воздухе при $250\text{--}600^\circ\text{C}$ сопровождается формированием фаз крупнокристаллического, мелкокристаллического бемита, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$. Удельная поверхность при нагревании гиббсита до 300°C возрастает до максимальной величины $S_{\text{БЭТ}} = 282 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а затем при 600°C снижается до $124 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.
2. Определены коэффициенты $K_{\text{Бм}}$, $K_{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $K_{\text{МБм}}$, характеризующие вклады фаз в величину удельной поверхности, позволяющие оценить теоретическую удельную поверхность отдельной фазы и продуктов дегидратации гиббсита при известном фазовом составе. Наибольший вклад в $S_{\text{БЭТ}}$ вносят фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($K_{\chi\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4.0$) и мелкокристаллического бемита ($K_{\text{МБм}} = 4.9$), наименьший – фаза крупнокристаллического бемита ($K_{\text{Бм}} = 0.4$). Максимальная удельная поверхность обеспечивается поверхностью тонких пор диаметром 2.0 и 3.1 нм в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и мелкокристаллическом бемите. В крупнокристаллическом бемите поверхность обеспечивается трещинами в кристаллах диаметром 3.9 нм и является наименьшей.

3. Рассчитанная величина $K_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ не отражает действительного вклада $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в общую удельную поверхность продуктов дегидратации гиббсита вследствие текстурных трансформаций, сопровождающих данный процесс. Фазовый переход мелкокристаллического бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБМ}}$ и крупнокристаллического бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{БМ}}$ сопровождается исчезновением тонких пор, формированием новых пор диаметром 3,5 нм. Смыкание пор по плоскостям кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБМ}}$ при 500–600°C приводит к уширению пор до 4,5–5,0 нм и уменьшению удельной поверхности.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Список литературы

- [1] Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53–98.
- [2] Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. В 2 кн. Кн. 1. М.: Калвис, 2008. 584 с.
- [3] Лайнер А.И. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
- [4] Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
- [5] Линсен Б.Г. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 648 с.
- [6] Иванова А.С. // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 7–61.
- [7] Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
- [8] Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu.Yu. et al. // Chem. Eng. J. 2005. V. 107. P. 157–161.
- [9] Парамзин С.М., Золотовский Б.Н., Буянов Р.Я. и др. // Сиб. хим. журн. 1992. № 2. С. 130–134.
- [10] Поезд И.П., Радченко Е.Д., Поезд Д.Ф. // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1978. № 2. С. 11–12.
- [11] Кутенов Б.И., Веклов В.Л., Янаев Р.Ш. и др. // Хим. пром-сть. 2001. № 2. С. 11–15.
- [12] Воробьев Ю.К., Левицкий Э.А., Шкрабина Р.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1595–1602.
- [13] Лопушан В.И., Кузнецов Г.Ф., Плетнев Р.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 8. С. 1222–1224 (Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2007. V. 71. N 8. P. 1187–1189).
- [14] Gong X., Nie Z., Qian M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. N 10. P. 2163–2170.
- [15] Oh Ch.J., Yi Y.K., Kim S.J. et al. // Powder Technol. 2013. V. 235. P. 556–562.
- [16] Madarasz J., Pocol G., Novak C. et al. // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. P. 445–454.
- [17] Peric J., Krstulovic R., Vucak M. // J. Thermal Analysis. 1996. V. 46. P. 1339–1347.
- [18] Perander L.M., Zujovic Z.D., Hyland M.M. et al. // Light Methal. 2008. P. 29–35.
- [19] Novak C., Pokol G., Izvekov V. et al. // J. Thermal Analysis. 1990. V. 36. N 10. P. 1895–1909.
- [20] Whittington B., Ilievski D. // Chem. Eng. J. 2004. V. 98. N 1–2. P. 89–97.
- [21] Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А. // Катализ в пром-сти. 2010. № 1. С. 53–61.
- [22] Kogure T. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. N 3. P. 716–720.
- [23] Klopogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L. // J. Materials Sci. 2002. V. 37. P. 1121–1129.
- [24] Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. / Пер. с англ. А.П.Карнаухова. М.: Мир, 1984. 310 с.