

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГИББСИТА В БЕМИТ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ФЛОКУЛ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

© С. Р. Егорова, А. Н. Мухамедьярова, А. А. Ламберов

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

Поступило в Редакцию 20 марта 2015 г.

Изучено влияние условий гидротермальной обработки флокул гиббсита на фазовый состав продуктов его дегидратации, полученных при $T = 180\text{--}210^\circ\text{C}$ и $P = 1.0\text{--}1.9$ МПа. Фазовый переход гиббсита в бемит осуществляется по механизму растворения–осаждения после расщепления кристаллов гиббсита по плоскости (001) с образованием множества слоев толщиной 20–100 нм и трещин между ними шириной 10–50 нм. При растворении гиббсита в раствор выделяются анионы $[Al(OH)_4]^-$, которые взаимодействуют с протонами гидроксильных групп на плоскостях (001) гиббсита с последующим формированием зародышей бемита и ростом их кристаллов. Кристаллизация крупных частиц бемита способствует формированию непористых флокул. Частицы бемита не образуют прочных кристаллизационных связей между собой, что приводит к снижению их устойчивости к истиранию.

В каталитических процессах нефтехимического синтеза, таких как дегидрирование низших парафинов, окислительное хлорирование этилена, осуществляемых в кипящем слое, важное место занимают микросферические катализаторы, полученные с использованием алюмооксидных носителей со структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с высокой площадью поверхности и размером гранул 20–250 мкм [1, 2]. Предшествующей фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является бемит (Бм) или псевдобемит, которые могут быть получены различными методами переработки крупных флокул гиббсита (Гб). Так, дегидратацией гиббсита при атмосферном давлении, протекающей в жестких условиях ($T \approx 350^\circ\text{C}$), достигается концентрация бемита в флокулах не более 56 мас% [3]. В отличие от термической обработка гиббсита в гидротермальных условиях способствует полному фазовому переходу в бемит уже при $T > 150^\circ\text{C}$ и с большей скоростью [4]. Одним из вариантов является гидротермальная обработка (ГТО) флокул в замкнутом объеме в среде «сухого пара» при $T = 200^\circ\text{C}$ и $P = 17$ кгс·см⁻², когда повышенное давление в сосуде создается только парами воды, выделяющимися при дегидратации гиббсита. Однако при этом фазовый переход гиббсит–бемит сопровождается полным диспергированием флокул до россыпи частиц бемита игольчатой формы размером от 2 до 20 мкм [5].

В настоящее время отсутствует однозначное мнение относительно механизма перекристаллизации гиббсита в бемит в гидротермальных условиях. По мнению ряда авторов [6–8], в среде «сухого пара» в небольших количествах выделяемой воды реализуется твердофазный механизм превращения гиббсита в бемит. В водной суспензии или среде низших спиртов возможна реализация механизма растворения–осаждения с более активным массопереносом комплексобразующих компонентов через жидкую фазу к поверхности подвергающихся перекристаллизации частиц оксидов или гидроксидов алюминия [4, 9, 10]. Так, описаны [4, 7–15] процессы кристаллизации бемита из частиц гиббсита со средним размером частиц от 0.2 до 100 мкм в интервале температур 160–350°C при соответствующих давлениях насыщенных паров воды. В работе [8] установлена прямая зависимость скорости кристаллизации от размера частиц предшественника.

Вследствие того что условия проведения ГТО гиббсита, приведенные в различных источниках, заметно различаются, в настоящее время отсутствует однозначное мнение о времени, необходимом для полного фазового перехода в бемит. Например, в работе [15] при 180 и 190°C бемит получен только через 120 и 50 ч соответственно, в работах [4, 10] установлено,

что при 200 и 220°C бемит кристаллизуется через 1–2 и приблизительно 0.5 ч соответственно. При этом в ряде работ также отмечается диспергирование частиц исходной фазы. Согласно [13] размеры частиц при ГТО уменьшаются почти в 50 раз. Также в литературе не приводятся данные о размерах ОКР кристаллов образующегося бемита, о характере упаковки кристаллов и их влиянии на параметры пористой системы продуктов ГТО. Это обусловлено тем, что исследования фазового перехода гиббсита в бемит преимущественно направлены на установление влияния условий ГТО на кристаллизацию корунда в более мягких режимах по сравнению с атмосферной термической обработкой.

С целью установления возможности и оптимизации условий формирования микросферического бемитного носителя для катализаторов дегидрирования в настоящей работе изучено влияние условий ГТО крупных — размером 40–180 мкм флокул гиббсита на кинетику фазового перехода в бемит, их пористую систему, морфологию частиц бемита, физико-механические характеристики в интервале температур 180–210°C в водной суспензии (рН 6.0–10.5) при соответствующем давлении насыщенных паров воды.

Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения использовали гиббсит марки ГД00 (ОАО Богословский алюминиевый завод). Для изучения фазового перехода отбирали флокулы размером 40–180 мкм.

ГТО флокул проводили в автоклаве Limbo li фирмы Büchiglasuster с автоматическим регулированием температуры и давления в реакторе из нержавеющей стали объемом 450 мл при массовом соотношении гидроксид алюминия:вода = 1:5 при перемешивании с помощью мешалки со скоростью 500 об·мин⁻¹ с максимальной степенью заполнения автоклава 70%. Значение рН исходной водной суспензии гиббсита составляло 10.5. Подщелачивание среды обусловлено выходом в раствор части ионов натрия из флокул гиббсита. Значений рН 8.0 и 6.0 достигали добавлением в суспензию раствора уксусной кислоты. В ходе кинетических исследований за начальную точку принимали момент достижения заданной температуры реакции в реакторе автоклава. Набор температуры до заданной осуществлялся примерно в течение 60 мин. Охлаждали реактор автоклава подачей холодной воды в рубашку. При этом температура снижалась на 100° в течение 20 мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с использованием длинноволнового излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ с графитовым монохроматором. Диапазон 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), $\gamma\text{-AlOOH}$ (ICSD 6162), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD 66559), $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD 13-373). Размеры областей когерентного 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 МАС 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.

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 нм², плотности N_2 в нормальном жидком состоянии 0.808 г·см⁻³. Точность измерения 0.1 м²·г⁻¹ ± 5%. Изотермы адсорбции получены при –196°C после дегазации образца при 500°C до остаточного давления 0.013 Па. Расчеты распределения объемов пор по диаметрам пор проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета–Джойнера–Хайленда [16]. Точность измерения ±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.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном микроскопе EVO 50 XVP, совмещенном со спектрометром энергетической дисперсии INCA 350. Разрешение спектрометра 130 эВ. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 8 мм.

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

Распределение флокул по размерам анализировали в соответствии со стандартом ASTM B821-10 на лазерном дифракционном анализаторе частиц Malvern Mastersizer 2000, снабженном модулем диспергирования в жидкости Hydro 2000S. Диспергирование и подачу образца в зону измерения осуществляли центробежным насосом с лопастным перемешивателем. Среда диспергирования — вода. Частота прохождения образца через оптическую ячейку $75 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, частота перемешивания мешалки в блоке диспергирования $2500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Устойчивость флокул к истиранию определяли по истиранию флокул в кипящем слое в течение 1 ч в кварцевой трубке высотой 100 см и диаметром 32 мм в струе воздуха, подаваемого через форсунку диаметром 0.4 мм со скоростью $320 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, расположенную в нижней части. После испытания измеряли массу унесенных из трубки частиц размером менее 40 мкм.

Регистрацию спектров ЯМР ^{27}Al проводили на спектрометре Avance II 500 на частоте 130.32 МГц. Образцы представляли собой смесь исследуемых растворов в количестве 550 мкл с добавкой 50 мкл D_2O . Регистрацию спектров проводили дважды — только от исследуемых образцов и с дополнительно помещенным в ампулу капилляром, наполненным раствором хлорида алюминия. Концентрация AlCl_3 $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Стандартным раствором заполнен капилляр внутренним диаметром 0.8 мм, внешним — 1.35 мм. Внутренний диаметр ампулы — 4.2 мм. Температура составляла 25°C . При записи спектров ЯМР ^{27}Al использовали прямоугольные (широкополосные) импульсы длительностью 8 мкс и мощностью 80 Вт (угол поворота $<90^\circ$), релаксационная задержка составляла 1 с. Число накоплений — 400–800; ширина спектра — 504.8 м. д. Для обработки спектра применена цифровая экспоненциальная фильтрация с константой $\text{LB} = 3 \text{ Гц}$. Погрешность определения химического сдвига $\pm 0.05 \text{ м. д.}$

Обсуждение результатов

Фазовый состав продуктов дегидратации гиббсита определяли из совокупности данных РФА и ТА. Из анализа дифрактограмм образцов, полученных после ГТО гиббсита, следует, что конечным продуктом во всех случаях является бемит. Дифракционные линии, соответствующие другим оксигидроксидным соединениям алюминия, не появляются. На кривых ДТГ–ДСК образцов идентифицируются эффекты, обусловленные дегидратацией непревращенного

гиббсита, а также формирующегося бемита. На кривых ДСК эндотермические эффекты дегидратации гиббсита до бемита и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляются температурными минимумами в узких интервалах $257\text{--}260$ и $315\text{--}352^\circ\text{C}$, бемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — от 539 до 561°C независимо от температуры обработки. С увеличением длительности ГТО до 240 мин потери массы в этой области эффекта дегидратации бемита возрастают с 4.5 до $14.5\text{--}15.0 \text{ мас}\%$, что свидетельствует о полном фазовом переходе гиббсита в бемит. С повышением температуры ГТО эндотермический минимум смещается в область больших значений примерно на 20° , свидетельствуя о том, что в заданных условиях размер первичных кристаллов бемита с увеличением его доли в образцах возрастает незначительно.

Результаты термического анализа подтверждаются расчетами размеров ОКР кристаллов образующегося бемита, которые изменяются от 60.5 до 82.7 нм и от 35.9 до 59.7 нм по плоскостям (020) и (120) соответственно (табл. 1). Так, при содержании бемита до $25 \text{ мас}\%$ размеры ОКР по плоскости (020) составляют $60.5\text{--}62.7 \text{ нм}$, по плоскости (120) — $35.9\text{--}36.6 \text{ нм}$, которые затем по достижении полного фазового перехода гиббсита в бемит возрастают (рис. 1). При этом процессы кристаллизации и тенденция к последующему повышению размеров ОКР бемита для рассмотренных плоскостей идентичны для всех выбранных температур ГТО и значений pH водной суспензии. Зависимости размеров ОКР от концентрации бемита в флокулах носят ступенчатый характер для обеих плоскостей. При этом, как следует из данных табл. 1, размеры ОКР кристаллов бемита в образцах коррелируют с усредненными размерами ОКР кристаллов остаточного гиббсита, составляющими 67.5 и 55.0 нм для плоскостей (002) и (110) соответственно.

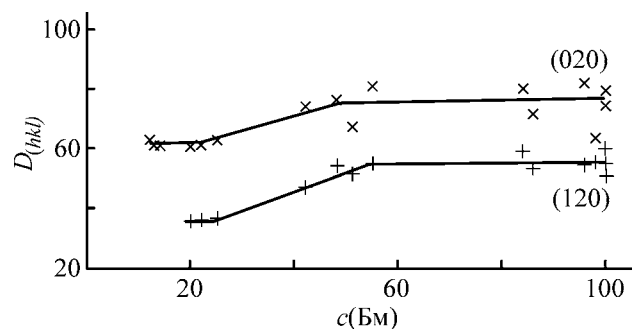


Рис. 1. Зависимость размеров ОКР кристаллов бемита $D_{(hkl)}$ (нм) от его концентрации $c(\text{Бм})$ (мас%) в продуктах ГТО гиббсита.

Таблица 1

Влияние условий ГТО гиббсита на размеры ОКР кристаллов гиббсита и бемита

Условия ГТО				Размеры ОКР, нм			
$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\tau, \text{мин}$	рН	гиббит		бемит	
				$D_{(002)}$	$D_{(110)}$	$D_{(020)}$	$D_{(120)}$
Гиббит исходный				67.5	55.0	—	—
180	1.0	150	10.5	75.9	70.7	60.5	35.9
		240		76.1	71.8	61.3	36.4
190	1.3	30	10.5	72.5	70.3	60.9	—
		60		74.8	72,4	62.7	36.6
		240		—	—	74.2	55.3
190	1.3	60	8.0	71.2	74.9	61.0	—
		90		79.7	81.8	71.0	51.5
		120		100.1	83.0	67.4	51.5
		150		104.0	86.5	71.8	53.3
190	1.3	120	6.0	102.8	85.4	76.2	54.2
		150		106.2	83.8	80.4	59.7
		240		—	—	79.5	50.7
200	1.6	20	10.5	71.4	72.5	62.8	—
		30		102.5	88.8	81.1	55.3
		90		—	—	82.7	54.7
		240		—	—	79.8	59.6
210	1.9	0	10.5	100.1	85.1	74.2	47.0
		20		—	—	64,0	55.2
		240		—	—	66.7	51.1

Следовательно, уже на начальных этапах фазового перехода из гиббсита в гидротермальных условиях формируются крупные первичные частицы бемита. Так, даже при малых концентрациях (до 30.0 мас%) бемита в образцах, полученных ГТО при 180, 190 ($\tau \leq 60$ мин), 200°C ($\tau \leq 20$ мин), при которых на дифрактограммах в составе смесей с гиббитом можно выделить характерные для бемита дифракционные линии, размеры ОКР кристаллов образующейся фазы очень близки к размерам кристаллов предшественника. При этом значения ОКР кристаллов оставшегося гиббсита за счет превращения частиц меньшего размера возрастают до 72.5–76.1 нм по плоскости (002)

и до 70.3–74.9 нм по плоскости (110). С увеличением доли превращенного гиббсита и ростом содержания бемита размеры ОКР остаточного гиббсита достигают 106.2 нм по плоскости (002) и 88.8 нм по плоскости (110). Таким образом, можно предположить, что в первую очередь при низкой температуре ($T = 180^\circ\text{C}$) и длительном времени ГТО (150–240 мин) или высокой температуре ($T = 190$ – 200°C) и малом времени ГТО (20–90 мин) фазовому превращению подвергаются частицы гиббсита с меньшим размером ОКР, для которых достаточно относительно невысоких (1.0–1.6 МПа) значений давлений паров воды, а затем с большим, перекристаллизация которых в

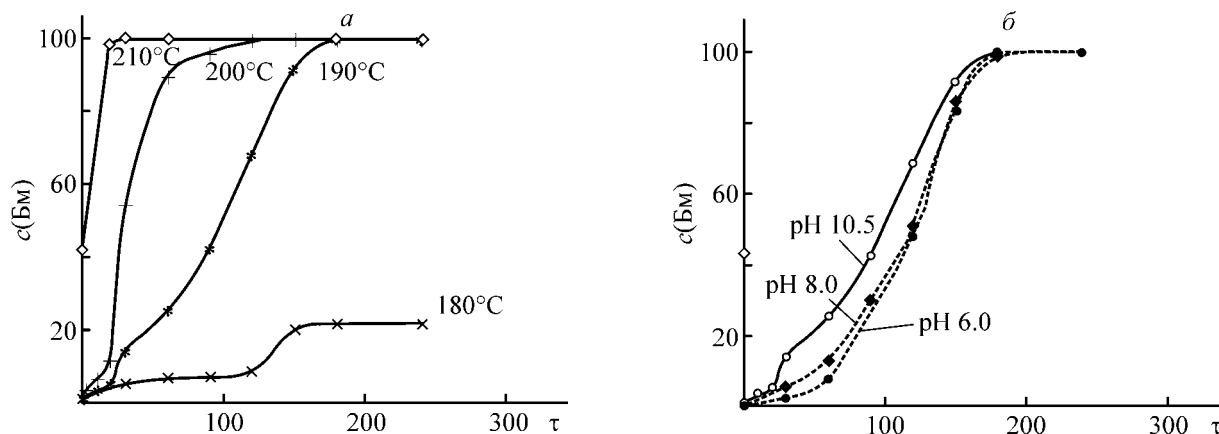


Рис. 2. Кинетические кривые образования бемита при ГТО гиббсита при pH 10.5 (а), при 190°C (б).
 $c(\text{Бм})$ — содержание бемита (мас%), τ — время (мин).

бемит происходит при более высоких (1.6–1.9 МПа) давлениях паров воды.

Вероятно, наличие частиц различного размера и обуславливает частичный фазовый переход гиббсита в бемит при 180°C, не превышающий 22.0 мас%, а также ступенчатый характер кинетических кривых образования бемита (рис. 2). Так, в интервале 180–200°C кривые сигмоидного типа, но трансформируются в кривую насыщения при 210°C, когда соответствующее давление насыщенных паров воды является достаточным для ускоренного превращения частиц гиббсита всех размеров ОКР.

Как следует из данных табл. 2, с повышением температуры от 180 до 210°C (pH 10.5) константа скорости образования бемита возрастает более чем в 20 раз.

Полученные кинетические кривые образования бемита описываются с наибольшей достоверностью ($R^2 = 0.8958\text{--}0.9902$) уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова. Показатель степени в уравнении $n = 3$ свидетельствует о росте трехмерных зародышей бемита [17], что подтверждается методом СЭМ (рис. 3). На снимках образцов видно, что агрегаты кристаллов бемита в объеме флокул приобретают форму ромбов и параллелепипедов. При этом размеры первичных кристаллов, визуальнo идентифицируемых на снимках с максимальным приближением (рис. 3), близки к размерам ОКР по плоскости (020).

Кажущаяся энергия активации процесса составляет 172 ± 7 кДж·моль⁻¹, что не противоречит известным литературным данным [4]. Полученное значение в 2.7 раза выше, чем в случае атмосферной термиче-

Таблица 2

Кинетические характеристики реакции образования бемита при ГТО гиббсита
(функция Авраами–Ерофеева–Колмогорова)

$T, ^\circ\text{C}$	pH	k, c^{-1}	n	R^2	$E_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
180	10.5	$4.0 \cdot 10^{-5}$	4.0	0.8958	172±7
190		$1.5 \cdot 10^{-4}$	3.0	0.9275	
200		$2.2 \cdot 10^{-4}$	3.0	0.9622	
210		$8.3 \cdot 10^{-4}$	3.0	0.9902	
190	8.0	$1.2 \cdot 10^{-4}$	3.0	0.9655	
	6.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.0	0.8994	

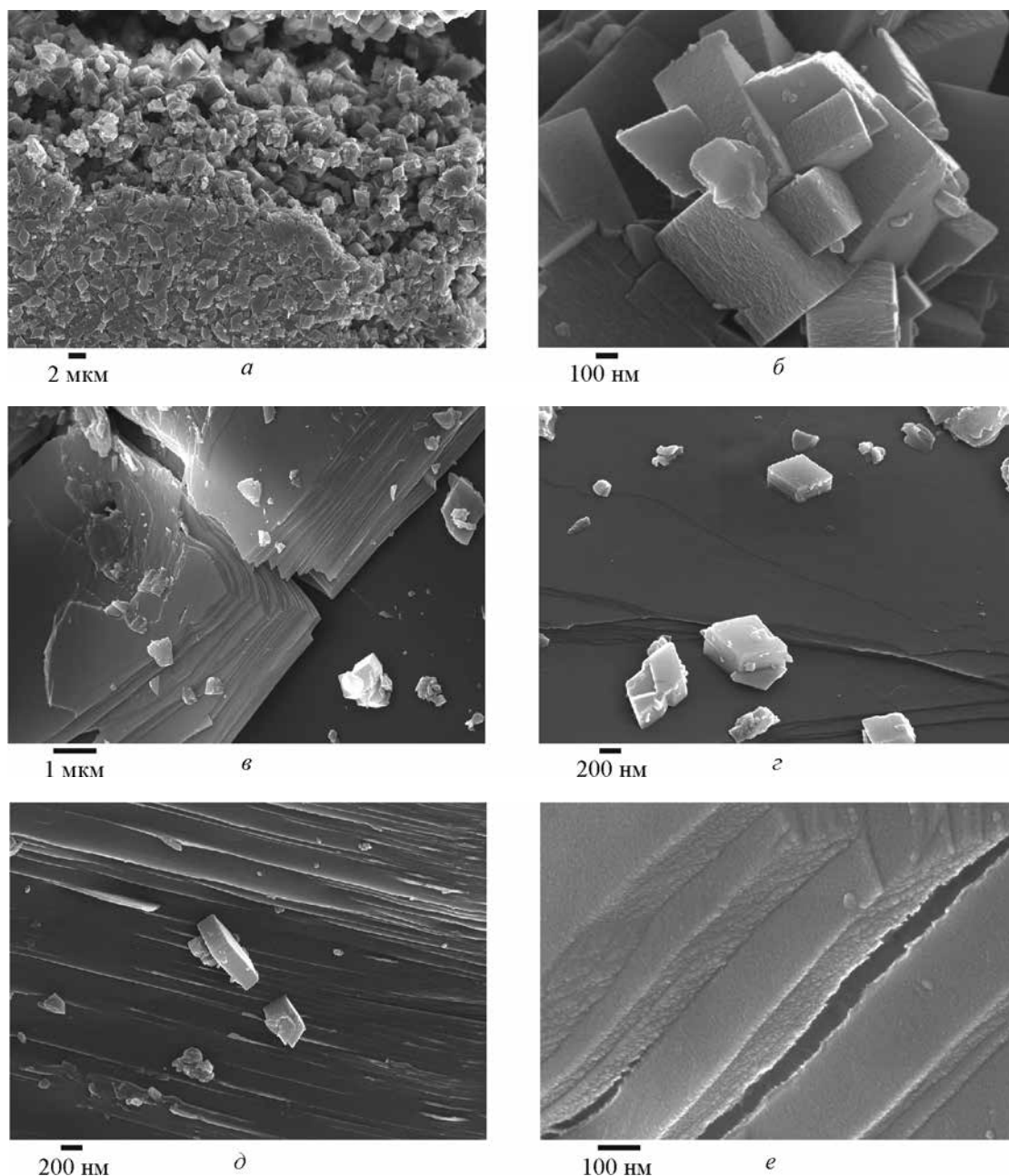


Рис. 3. Снимки СЭМ продуктов ГТО гиббсита, полученных при $T = 200^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120$ мин, pH 10.5 (*a*, *б*) и при $T = 180^{\circ}\text{C}$, $\tau = 180$ мин, pH 10.5 (*в*, *г*).

a — скол флокулы; *б* — агрегаты кристаллов бемита; *в* — кристаллы гиббсита после расслаивания; *г*, *д* — кристаллы бемита на плоскостях кристаллов гиббсита; *е* — слои кристаллов гиббсита и щели между ними.

ской обработки гиббсита [3]. Это связано с тем, что фазовый переход в бемит в гидротермальных условиях протекает с заметным индукционным периодом, составляющим 120 мин при 180°C , но сокращающимся до 20–30 мин при 190 – 200°C . При 210°C он уже не отмечается (рис. 2). На индукционный период влияет pH суспензии, который заметно удлиняется

с уменьшением величины pH с 10.5 до 6.0–8.0. Так, при 190°C индукционный период увеличивается с 30 до 60 мин. Как следует из данных табл. 2, понижение значения pH суспензии с 10.5 до 6.0 также снижает константу скорости кристаллизации бемита в 1.5 раза. Это связано с тем, что в данный промежуток времени происходит частичное растворение гиббсита

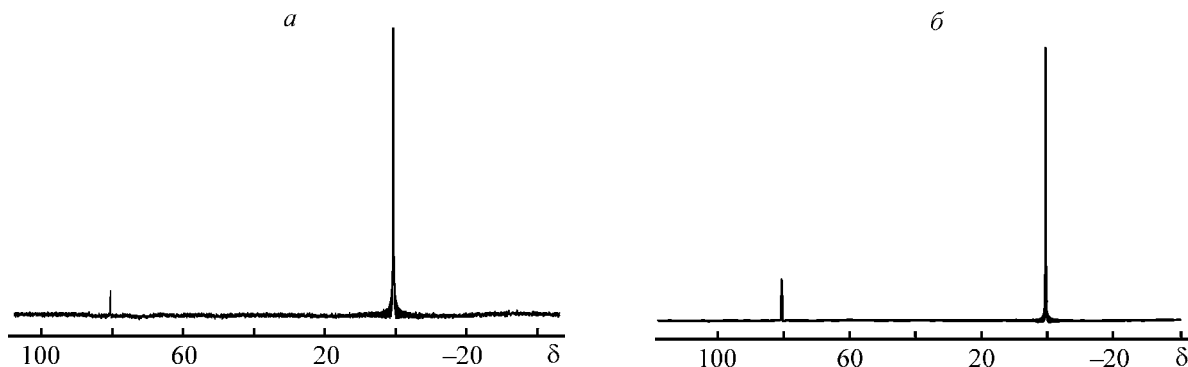


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{27}Al образцов маточных растворов суспензии гидроксидов алюминия, выделенных после ГТО гиббсита при 200°C , значениях pH 10.5, в течение 30 (а) и 60 мин (б) со стандартным раствором AlCl_3 .

δ — химический сдвиг (м. д.).

и выделение в водный раствор ионов алюминия, которые в дальнейшем принимают участие в кристаллизации фазы бемита.

Растворение подтверждается результатами анализа методом ЯМР ^{27}Al образцов маточных растворов суспензии гидроксидов алюминия, выделенных после ГТО гиббсита (рис. 4). Так, в спектрах ЯМР ^{27}Al растворов, полученных при 200 и 210°C в течение 30–60 мин и различных значениях pH, помимо сигнала с химическим сдвигом 0.7 м. д., соответствующего катионам алюминия в комплексах $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе AlCl_3 , который использовали в качестве внешнего стандарта, присутствует сигнал с химическим сдвигом 80.7 м. д. Последний обусловлен присутствием в растворе моноядерных анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, которые, как известно [18, 19], формируются вследствие растворения гидроксидов алюминия. Интенсивность сигнала атомов алюминия в комплексах $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в стандартном растворе AlCl_3 с заданной концентрацией атомов алюминия 0.2 моль·л $^{-1}$ принята за 100%.

По результатам интегрирования и пересчета концентрации атомов алюминия в исследуемых маточных растворах составили от 0.01 до 1.06 ммоль·л $^{-1}$ (табл. 3). С увеличением длительности ГТО от 30 до 60 мин концентрация атомов алюминия в растворе возрастает и соответственно количество анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, что свидетельствует об увеличении доли растворенного гидроксида алюминия. При этом в заданных условиях растворяется преимущественно гиббсит, что следует из зависимости, приведенной на рис. 5. Видно, что по мере приближения к полному фазовому переходу гиббсита в бемит концентрация атомов алюминия в маточном растворе изменяется незначительно. А собственно зависимость содер-

жания бемита от концентрации атомов алюминия в растворе приобретает вид кривой с насыщением.

В спектрах ЯМР ^{27}Al маточных растворов с pH 10.5, полученных после кипячения водной суспензии гиббсита при атмосферном давлении в течение 60 и 180 мин, сигналы от анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ также идентифицируются. Концентрация алюминия в растворах составляет 0.13 и 0.29 ммоль·л $^{-1}$ соответственно. Следовательно, процесс растворения гиббсита и формирования анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ интенсифицируется в условиях ГТО.

Кристаллизация бемита возможна путем взаимодействия анионов с протонами гидроксильных групп на плоскостях кристаллов гиббсита по схеме

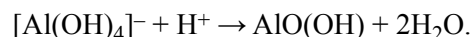


Таблица 3

Влияние условий ГТО гиббсита на ^{27}Al химический сдвиг и концентрацию атомов алюминия в маточном растворе по данным ЯМР ^{27}Al

Условия ГТО			δ , м. д.	$c(\text{Al})$, ммоль·л $^{-1}$
T , $^\circ\text{C}$	τ , мин	pH		
200	30	10.5	80.7	0.08
	60			0.43
	60	8.0		0.11
	60	6.0		0.01
210	30	10.5	80.7	0.75
	60			1.06

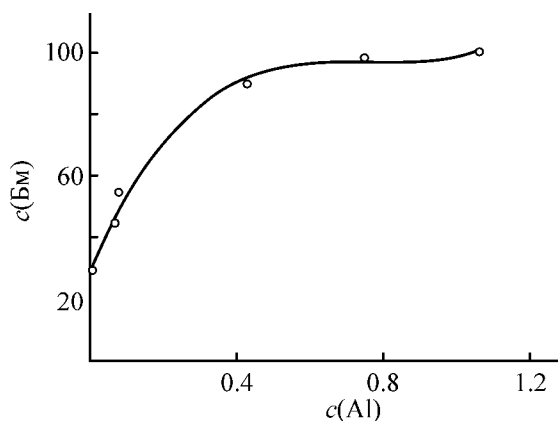


Рис. 5. Зависимость концентрации атомов алюминия $c(\text{Al})$ (ммоль·л⁻¹) в маточном растворе от содержания бемита $c(\text{Бм})$ (мас%) в продуктах ГТО гиббсита при 200–210°C (рН 10.5).

Механизм растворения–осаждения объясняет близость размеров первичных частиц гиббсита и бемита в начальный период ГТО, когда доля образующейся фазы еще мала, а также некогерентное увеличение размеров ОКР кристаллов бемита не более чем на 22–24 нм при его содержании в образцах, близком к 100 мас% (рис. 1). Кристаллизация бемита осуществляется на поверхности тонких пластин гиббсита, образующихся в результате дегидратации и интенсивного расслаивания его кристаллов по плоскости (001) и ее последующего гидроксирования, о чем свидетельствует анализ ИК спектров образцов в области валентных колебаний межслоевых [$\nu(\text{OH}) = 3528 \text{ см}^{-1}$] и терминальных [$\nu(\text{OH}) = 3624 \text{ см}^{-1}$]

Таблица 4

Влияние концентрации непревращенного гиббсита на отношение интенсивностей полос поглощения на ИК спектрах продуктов ГТО

$c(\text{Гб})$, мас%	I_{3528}/I_{3624}
95.0	1.30
78.0	1.50
71.0	1.40
52.1	1.48
49.1	1.52
45.4	1.30
14.1	1.41

расположенных на плоскости (001) гидроксильных групп (табл. 4). Отношение интенсивностей вышеуказанных п.п. на ИК спектре исходного гиббсита составляет $I_{3528}/I_{3624} = 1.82$. После ГТО в образце, содержащем только 5 мас% (рис. 2) бемита, в ИК спектре которого очень слабо проявляются п.п. валентных колебаний структурных гидроксильных групп [$\nu_s(\text{OH}) = 3292 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{OH}) = 3093 \text{ см}^{-1}$], соответствующих образуемому моногидроксиду, отношение I_{3528}/I_{3624} сокращается до 1.30. Следовательно, при расслаивании кристаллов гиббсита и уменьшении количества межслоевых ОН-групп в его структуре число терминальных ОН-групп на плоскости (001) увеличивается, причем в большей степени, чем теоретически возможно при пропорциональном количестве превращенного гиббсита.

Такое возрастание доли терминальных ОН-групп по отношению к доле межслоевых может быть обусловлено как усиленным гидроксированием плоскости (001) в водной среде, так и повышением числа таких плоскостей, чему, вероятно, способствует ускоренная дегидратация гиббсита. Так, отношение интенсивностей п.п. I_{3528}/I_{3624} на ИК спектрах продуктов ГТО с концентрациями бемита от 5 до 86 мас% изменяется в узком интервале — от 1.3 до 1.5. Таким образом, при ГТО на множестве плоскостей (001) и осуществляется формирование зародышей и рост кристаллов бемита по механизму растворения–осаждения. На снимках СЭМ (рис. 3) сколов флокул образца, полученного ГТО при 180°C в течение 180 мин [$c(\text{Бм}) = 22.0$ мас%], выделяются протяженные слои кристаллов гиббсита, расположенные параллельно друг другу, толщиной 20–100 нм, между которыми формируются редкие трещины шириной 10–50 нм. Видно, что растворение кристаллов гиббсита проявляется выраженной эрозией наружных слоев кристаллов, а зародыши бемита осаждаются непосредственно на плоскостях (001) гиббсита. Грани первичных частиц бемита располагаются параллельно граням предшественника. Дальнейший рост кристаллов возможен также за пределами кристалла гиббсита.

Отмеченные фазовые трансформации при ГТО гиббсита приводят к незначительным изменениям в мезопористой системе образцов. Гиббсит, как было показано ранее [20], является непористым соединением вследствие плотной упаковки его первичных кристаллов и вторичных частиц. Более детальный анализ мезопористой системы показал, что величина $S_{\text{БЭТ}}$ гиббсита не превышает $0.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 5). На дифференциальных кривых распределения объемов пор

мезопоры проявляются узкими максимумами при диаметрах 3.7 и 7.0 нм и широким в области диаметров 10.0–50.0 нм (рис. 6, а). Все они представляют собой щелевидные поры — изотерма адсорбции относится к типу II с петлей гистерезиса НЗ (рис. 6, б) — и, по данным СЭМ, отдельные трещины в крупных агрегатах кристаллов гиббсита (рис. 3).

Из сопоставления результатов СЭМ и данных табл. 5 следует, что расслаивание кристаллов гиббсита и одновременное формирование кристаллов бемита в количестве до 50 мас% сопровождается небольшим увеличением удельной поверхности до 0.5–1.0 м²·г⁻¹ за счет образования новых щелевидных мезопор (рис. 6, б) диаметром 2.2–2.3 нм и дополнительных

Таблица 5

Параметры мезопористой системы продуктов ГТО гиббсита по данным низкотемпературной адсорбции азота

Условия ГТО			с(Бм), мас%	S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	D _{max} , нм	dV/dD, ×10 ⁵ см ³ ·г ⁻¹ ·нм ⁻¹
T, °C	τ, мин	pH				
Гиббсит исходный			—	0.1	3.7 7.0 ~10.0–50.0	0.6 0.2 0.1
180	180	10.5	22.0	0.5	2.3	21.9
					~10.0–50.0	2.3
	90	42.5	1.0	2.2	6.6	
190	120	10.5	68.4	0.5	4.1	15.3
					~20.0–300.0	2.2
	150	91.1	0.4	4.1	29.9	
190	180	8.0	100.0	1.3	~20.0–300.0	1.7
					2.6	87.7
	3.9	53.8				
190	180	8.0	100.0	0.8	~20.0–300.0	5.7
					1.7	86.0
	3.9	28.2				
190	120	6.0	47.9	1.0	~20.0–300.0	3.5
					2.3	152.4
	10.8					
190	180	6.0	98.7	0.9	2.3	39.0
					4.1	36.4
	~20.0–300.0	2.1				
200	90	10.5	100.0	1.3	2.3	28.2
					3.9	81.2
	~20.0–300.0	3.0				
200	105	10.5	100.0	0.7	4.1	59.5
					~20.0–300.0	3.7
	120	100.0	1.2	2.3	44.0	
					3.9	134.0
					~20.0–200.0	4.0

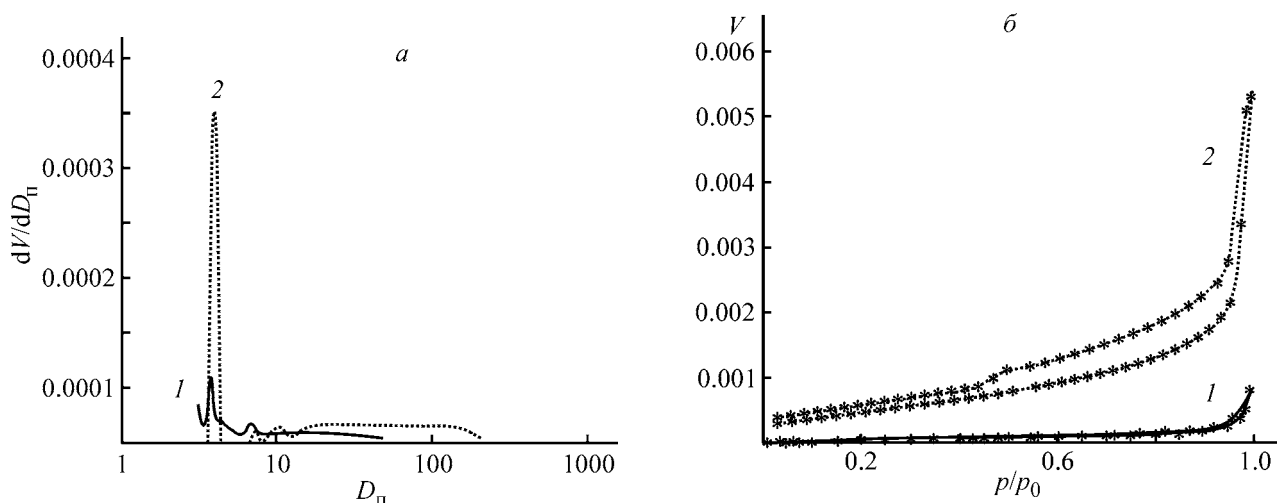


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения объемов V ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) пор по диаметрам пор $D_{\text{п}}$ (нм) (а) и изотермы адсорбции–десорбции азота (б).

p/p_0 — относительное давление.

1 — исходный гиббсит; 2 — продукт ГТО, полученный при $T = 190^\circ\text{C}$, $\tau = 90$ мин, pH 10.5.

в области диаметров 10.0–50.0 нм. О появлении последних свидетельствует повышение более чем в 130 раз (с $0.1 \cdot 10^{-5}$ до $10.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{нм}$) интенсивности максимума в области диаметров 10.0–50.0 нм на дифференциальных кривых распределения объемов пор (табл. 5). Сопоставление данных СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота позволяет отнести поры диаметром 10.0–50.0 нм к щелям между плоскостями (001) в кристаллах гиббсита. В свою очередь порами диаметром 2.2–2.3 нм могут являться промежутки между плотноупакованными первичными кристаллами образующегося бемита.

По мере достижения в образцах концентрации бемита 70–100 мас% удельная поверхность возрастает только

до $1.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Незначительные изменения величины удельной поверхности связаны с тем, что кристаллизация бемита, рост его частиц сопровождаются уширением вышерассмотренных пор до диаметров 3.9–4.1 и 20.0–300.0 нм (табл. 5). Появление крупных мезопор обусловлено укрупнением частиц бемита до 4 мкм, разрыхлением внутренней структуры флокул вследствие хаотичной упаковки этих частиц (рис. 3).

Неупорядоченное распределение крупных частиц бемита в объеме флокул приводит к значительному снижению их устойчивости к истиранию (РА) — с 92 для исходного гиббсита до 60.6% при формировании 22.0 мас% бемита ($T = 180^\circ\text{C}$, $\tau = 180$ мин, pH 10.5)

Таблица 6

Влияние условий ГТО на распределение флокул по диаметрам и их устойчивость к истиранию

Условия ГТО			$D_{\text{max}}^{\text{фл}}$, мкм	Распределение флокул, мас%, в интервале диаметров, мкм				РА, %
T , °C	τ , мин	pH		< 1	1–20	20–100	> 100	
Гиббсит исходный			80.1	—	—	80.9	19.1	92.0
180	180	10.5	80.0	—	—	81.0	19.0	60.6
190	180	10.5	80.0	—	—	80.0	20.0	0
200	180	10.5	14.0	22.7	73.0	4.3	—	0
			0.6					
			0.2					

и вплоть до нуля при полной перекристаллизации в бемит (табл. 6).

Столь существенное снижение прочности флокул мы связываем с особенностью фазового перехода гиббсита в бемит по механизму растворения–осаждения, при котором происходит разрушение кристаллизационных связей между частицами предшествующей фазы, формирующими каркас флокулы. Осаждающиеся на плоскостях кристаллов гиббсита зародыши бемита по мере увеличения размеров до 4 мкм не образуют прочных кристаллизационных связей между собой. При этом флокулы могут сохранять изначальную форму предшественника, как в случае образцов, полученных ГТО при 180 и 190°C, распределение частиц которых идентично исходному гиббситу и характеризуется единственным интенсивным максимумом при диаметре $D_{\max}^{\text{фл}}$ 80 мкм (табл. 6). Несмотря на это, низкая устойчивость к истиранию флокул и малая величина удельной поверхности не позволяют их использовать в качестве носителей катализаторов. При повышении температуры до 200°C флокулы диспергируются в значительной степени до частиц размером менее 20 мкм, доля которых достигает 96% (табл. 6).

Выводы

1. Флокулы гиббсита представляют собой агрегаты двух типов первичных частиц, из которых около 30 мас% частиц имеют средние размеры ОКР до 76.1 нм по плоскости (002) и до 74.9 нм по плоскости (110); 70 мас% частиц — до 106.2 нм по плоскости (002) и до 88.8 нм по плоскости (110).

2. В гидротермальных условиях в водной суспензии при значениях рН 6.0–10.5 полный фазовый переход гиббсита в бемит осуществляется при 190°C через 180 мин, при 200°C — через 120, при 210°C — через 20 мин. Кажущаяся энергия активации процесса составляет 172 ± 7 кДж·моль⁻¹.

3. В результате гидротермальной обработки формируются первичные частицы бемита в форме ромбов или параллелепипедов с размерами ОКР по плоскости (020) от 60.5 до 82.7 нм, по плоскости (120) от 35.9 до 59.6 нм. При низкой температуре ($T = 180^\circ\text{C}$) и длительном времени гидротермальной обработки (150–240 мин) или высокой температуре ($T = 190\text{--}200^\circ\text{C}$) и малом времени (20–90 мин) гидротермальной обработки и относительно невысоких (1.0–1.6 МПа) значениях давлений паров воды фазовому превра-

щению подвергаются первичные частицы гиббсита меньшего размера, при больших (1.9 МПа) давлениях паров воды осуществляется перекристаллизация более крупных первичных частиц гиббсита.

4. Процесс фазового перехода гиббсита в бемит в гидротермальных условиях в водной суспензии осуществляется по механизму растворения–осаждения после интенсивного расслаивания кристаллов гиббсита по плоскости (001) с образованием множества слоев толщиной 20–100 нм и трещин между ними шириной 10–50 нм. Растворение гиббсита сопровождается выделением в маточный раствор анионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, взаимодействующих с протонами гидроксильных групп на плоскостях (001), с последующим формированием зародышей бемита и ростом их кристаллов.

5. Плотная упаковка первичных частиц кристаллизующегося бемита обуславливает формирование непористых флокул с величиной $S_{\text{БЭТ}} = 0.7\text{--}1.3$ м²·г⁻¹.

6. Неупорядоченное распределение в объеме флокул крупных, не образующих прочных кристаллизационных связей между собой частиц бемита обуславливает снижение их устойчивости к истиранию, сокращающейся до нуля при полном фазовом переходе гиббсита в бемит, что не позволяет использовать способ прямого фазового перехода гиббсита в бемит в гидротермальных условиях в водной суспензии для получения микросферических алюмооксидных носителей катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Флид М. Р., Трегер Ю. А. Винилхлорид: химия и технология. В 2 кн. Кн.1. М.: Калвис, 2008. 584 с.
- [2] Мухленов И. П., Померанцев В. М. Катализ в кипящем слое. Л.: Химия, 1978. 232 с.
- [3] Егорова С. Р., Ламберов А. А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 12. С. 2364–2374 (Egorova S. R., Lamberov A. A. // Russ. J. General Chem. 2014. V. 84. N 12. P. 1942–1953).
- [4] Лопушан В. И., Кузнецов Г. Ф., Плетнев Р. Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 8. С. 1222–1224.
- [5] Егорова С. Р., Ламберов А. А., Катаев А. Н. и др. // Катализ в пром-сти. 2008. № 6. С. 47–54.
- [6] Inoue M., Tanino H., Kondo Y. et al. // Clays a. Clay Minerals. 1991. V. 39. N 2. P. 151–157.
- [7] Панасюк Г. П., Белан В. Н., Ворошилов И. Л. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 831–837.

- [8] Иванкин Ю. Д., Зуй А. И., Муравьева Г. П. и др. // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 258–262.
- [9] Толчев А. В., Лопушан В. И., Клещев Д. Г. // Неорганические материалы. 2011. Т. 37. № 12. С. 1493–1496.
- [10] Кузнецов В. А. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 702–707.
- [11] Oh Ch. J., Yi Y. K., Kim S. J. et al. // Powder Technol. 2013. V. 235. P. 556–562.
- [12] Madarasz J., Pocol G., Novak C. et al. // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. P. 445–454.
- [13] Panda P. K., Jaleel V. A., Devi S. U. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 8386–8389.
- [14] Tsuchida T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. P. 1759–1764.
- [15] Novak C., Pokol G., Izvekov V. et al. // J. Thermal Analysis. 1990. V. 36. N 10. P. 1895–1909.
- [16] Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. 2-е изд. / Пер. с англ. А. П. Карнаухова. М.: Мир, 1984. 310 с.
- [17] Браун М. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [18] Matheu Y., Rigolet S., Valtev V. et al. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 18384–18392.
- [19] Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I. // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 15–29.
- [20] Егорова С. Р., Ламберов А. А. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 8. С. 1036–1045 (Egorova S. R., Lamberov A. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 8. P. 1021–1030).
-