

А. В. Семибратченко (вед. инж.)¹, И. Н. Павлова (к.х.н., уч. секр.)²,
О. С. Травкина (д.х.н., доц.², с.н.с.³), Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.², зав. лаб.³)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ ГИББСИТА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА НА ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

¹ Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов
453203 г. Ишимбай, ул. Левый Берег, 6; e-mail: alex.7bro@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450064 г. Уфа, ул. Космонавтов; e-mail: tngrusoil@mail.ru

³ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория приготовления катализаторов
450075 г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: simchanka@mail.ru

A. V. Semibratchenko¹, I. N. Pavlova², O. S. Travkina^{2,3}, B. I. Kutevov^{2,3}

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF GIBBSITE TREATMENT IN THE AIR ATMOSPHERE ON THE CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION, CHARACTERISTICS OF THE POROUS STRUCTURE OF THE RESULTING ALUMINUM OXIDES

¹ LLC Ishimbai Specialized Chemical Plant of Catalysts

6, Levyy Bereg Str., 453203, Ishimbai, Russia; e-mail: alex.7bro@mail.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: simchanka@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; E-mail: tngrusoil@mail.ru

Проведен сравнительный анализ химического состава, фазовой структуры, морфологии и пористой структуры тригидратов алюминия, производимых на Каменск-Уральском, Пикалевском и Богословском заводах, а также продуктов их термического разложения. Установлено, что все исходные образцы представляют собой высокоупорядоченный гиббсит. В результате термической обработки при 250, 450 и 650 °C образуются, соответственно, псевдобемит с примесями гиббсита, аморфный оксид и γ - Al_2O_3 с примесями аморфной фазы. При температуре выше 800 °C формируются θ - и α -фазы Al_2O_3 . Показано, что термическая обработка гиббсита в диапазоне 450–650 °C позволяет получить оксиды алюминия с удельной поверхностью 150–210 м²/г и объемом пор 0.15–0.26 см³/г. Эти материалы обладают подходящими характеристиками для использования при приготовлении носителя для синтеза катализаторов окислительного хлорирования этилена.

Ключевые слова: кристалличность; оксид алюминия; пористая структура; термообработка; тригидрат алюминия; фазовый состав

A comparative analysis of the chemical composition, phase structure, morphology and pore structure of aluminum trihydrates produced at the Kamensk-Uralsky, Pikalyovsky and Bogoslovsky plants, as well as the products of their thermal decomposition, was carried out. It was found that all the initial samples are highly ordered gibbsite. As a result of heat treatment at 250, 450 and 650 °C, pseudoboehmite with gibbsite impurities, amorphous oxide and γ - Al_2O_3 with impurities of the amorphous phase are formed, respectively. At temperatures above 800 °C, the θ - and α -phases of Al_2O_3 are formed. It is shown that heat treatment of gibbsite in the range of 450–650 °C makes it possible to obtain aluminum oxides with a specific surface area of 150–210 м²/g and a pore volume of 0.15–0.26 см³/g. These materials have suitable characteristics for use in the preparation of a supports for the synthesis of catalysts for the oxidative chlorination of ethylene.

Key words: aluminum oxide; aluminum trihydrate; crystallinity; heat treatment; phase composition; porous structure

Дата поступления 24.05.25

*Работа выполнена в рамках гранта
Российского научного фонда, проект №22-13-
20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058>*

В технологии каталитических процессов, протекающих в псевдоожиженном слое, наряду с активностью катализатора важнейшее значение имеют его механические характеристики: прочность, форма и размеры частиц, а также насыпная плотность^{1–3}. Для обеспечения этих требований в каталитической переработке углеводородов активно применяются катализаторы, в которых активные компоненты диспергированы на микросферических алюмооксидных носителях^{4,5}.

Исходным сырьем для получения таких носителей, как правило, служит гиббсит – кристаллическая модификация тригидрата алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Наиболее простым и экономически выгодным методом получения микросферических алюмооксидных материалов является термическая обработка фракционированных образцов гиббсита. В Российской Федерации тригидрат алюминия производится на нескольких предприятиях, в том числе на Каменск-Уральском, Пикалевском и Богословском глиноземных заводах. Однако информация о детальных характеристиках состава и пористой структуры оксидов, образующихся при термическом разложении этих материалов, ограничена. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела.

Материалы и методы исследования

Для определения концентрации алюминия использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ от 5 до 100° с шагом 1°/мин. Обработка рентгенограмм и расчет степени кристалличности осуществляли с помощью программного обеспечения Shimadzu PCXRD с использованием базы данных PDF2 (2011). Абсолютная степень кристалличности рассчитывали с учетом гало в интервале 15–40°, характерного для аморфной фазы, с помощью программ Shimadzu XRD Crystallinity. Морфология и размеры частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на приборе Hitachi Regulus SU 8220. Съемку проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Параметры пористой структуры опреде-

*The work was carried out within the framework
of the grant of the Russian Science Foundation, project
no.22-13-20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058>*

ляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе Quantachrome Nova 1200e. Распределение пор по размерам рассчитывали по модели ВЈН (Барретт-Джойнер-Халенда) по ветви десорбции. Объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t -графика Хэлси⁶. Насыпную плотность измеряли весовым методом⁷. Фракционный состав определяли с помощью стандартного набора сит (125, 63, 32 мкм). Для этого 5.0 г образца помещали на сито с размером ячеек 125 мкм и промывали водой в течение 5–10 мин⁷. После фильтрации и высушивания при температуре 140 °С фракции (>125 мкм; 63–125 мкм; 32–63 мкм; <32 мкм) взвешивали, и их содержание (X_i , % мас.) рассчитывали по формуле:

$$X_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100,$$

где m_i – масса i -й фракции на сите, г;
 m – масса навески образца, г.

Механическую прочность образцов на истирание определяли по методике, описанной в⁷.

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлена типичная рентгенограмма образца гиббсита, полученного на Каменск-Уральском глиноземном заводе. На дифрактограмме наблюдаются интенсивные рефлексы при углах 18.2, 20.4, 37.4 и 63.5°, что соответствует кристаллической структуре гиббсита⁸. Отсутствие значительного гало свидетельствует о высокой степени кристалличности материала. Аналогичные данные получены для образцов из Пикалево и Краснотурьинска.

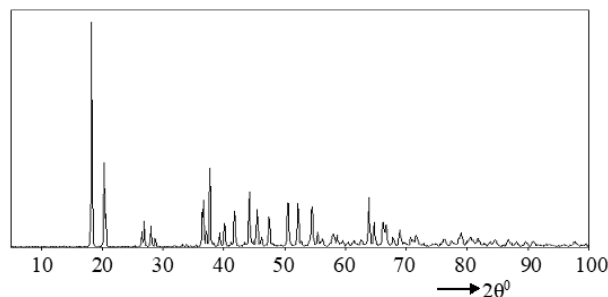


Рис. 1. Рентгенограмма образца гиббсита (Каменск-Уральский завод)

Морфология частиц, изученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), показывает, что гиббсит имеет преимущественно сферическую форму. Кристаллы, образующие аг-

ломераты, имеют различную форму и размер. Подобная морфология характерна для образцов, полученных на Каменск-Уральском заводе.

В табл. 1 представлены результаты исследования физико-химических характеристик образцов гиббсита разных производителей.

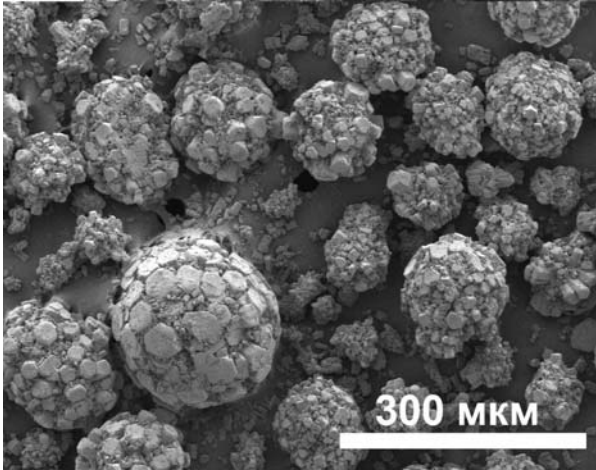


Рис. 2. Снимок СЭМ образца гиббсита (Каменск-Уральский завод)

Анализ данных показывает, что значения насыпной плотности исследованных образцов варьируются в диапазоне 1.3–1.5 г/см³, а общего объема пор – 0.01–0.03 см³/г. Значения удельной поверхности не превышают 1.0 м²/г, а прочность на истирание – более 62%. Фракционный состав близок к требуемому для микросферических носителей^{2, 3}. Совокупность этих показателей позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для получения алюмооксидных материалов.

Для дальнейшего изучения все образцы гиббсита подвергались термической обработке в атмосфере воздуха при температуре 200–1050 °С в течение 2–6 ч. На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов, полученных после прокаливании при различных температурах.

Из рентгенографических данных видно, что при температурах 250, 450 и 650 °С образуются, соответственно, псевдобемит с примесями гиббсита, аморфный оксид алюминия и γ -Al₂O₃ с примесями аморфной фазы. При дальнейшем повышении температуры (выше 800 °С) происходит формирование θ - и α -фаз оксида алюминия, полученные результаты согласуются с литературными данными¹.

На рис. 4 представлены графические зависимости ключевых физико-химических и механических характеристик алюмооксидных носителей, полученных термической обработкой гиббсита, от температуры нагрева.

Анализ полученных результатов показывает, что удельная поверхность достигает максимума при температуре 450 °С (210 м²/г), после чего начинает резко снижаться при увеличении температуры термообработки. При 1050 °С $S_{уд}$ падает до 20 м²/г, что связано с процессами дегидратации и рекристаллизации гиббсита, приводящими к уменьшению количества микропор и укрупнению кристаллитов.

Объем пор достигает максимального значения (0.26 см³/г) при 780 °С. С увеличением температуры термообработки наблюдается снижение $V_{пор}$, что указывает на разрушение пор за счет спекания частиц. При 1050 °С $V_{пор}$ уменьшается до ~0,1 см³/г, что свидетельствует о значительной структурной перестройке материала.

Износостойкость снижается по мере увеличения температуры термообработки. При 250 °С она составляет около 60%, а при 1050 °С – практически равна нулю. Это объясняется тем, что при высоких температурах происходит образование плотной α -Al₂O₃ фазы, которая характеризуется низкой механической прочностью и склонностью к разрушению при истирании.

Насыпная плотность снижается с ростом температуры до 500 °С (до минимума ~1,0 г/см³),

Таблица 1

Характеристики образцов гиббсита различных производителей

Производитель	$V_{пор}$, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	ρ_n , г/см ³	J , %	Фракционный состав, % мас.
Уральский алюминиевый завод (Свердловская обл., г. Каменск-Уральский)	0.01	0.1	1.5	63.1	>125мкм - 9.1 63-125 -30.3 32-63 -45.0 <32 -15.6
ООО «Пикалевский глиноземный завод» (Ленинградская обл., г. Пикалево)	0.02	0.8	1.3	69.1	>125мкм - 5.6 63-125 -30.3 32-63 -44.5 <32 -20.1
Богословский алюминиевый завод (Свердловская обл., г. Краснотурьинск)	0.03	0.5	1.4	62.0	>125мкм - 1.4 63-125 -28.6 32-63 -47.6 <32 -22.4

$V_{пор}$ – объем пор; $S_{уд}$ – удельная поверхность; ρ_n – насыпная плотность; J – прочность на истирание

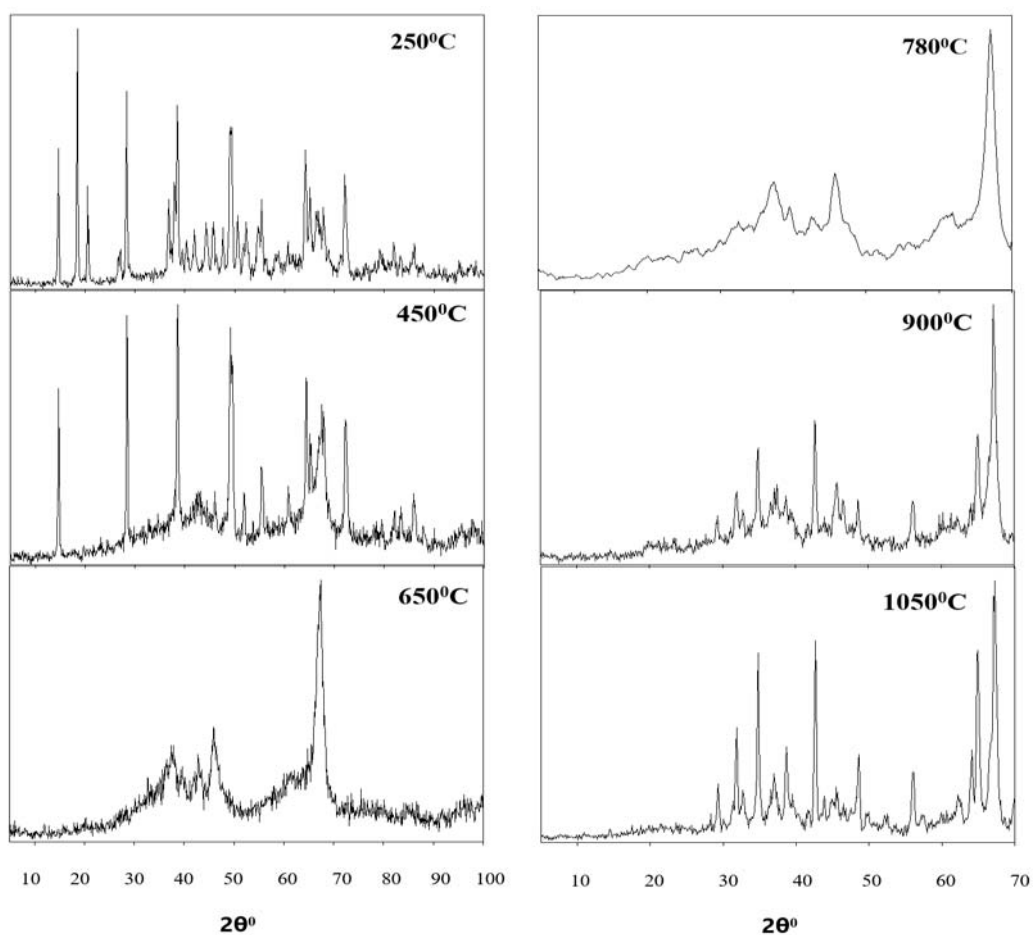


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных в результате термообработки гиббсита при различных температурах

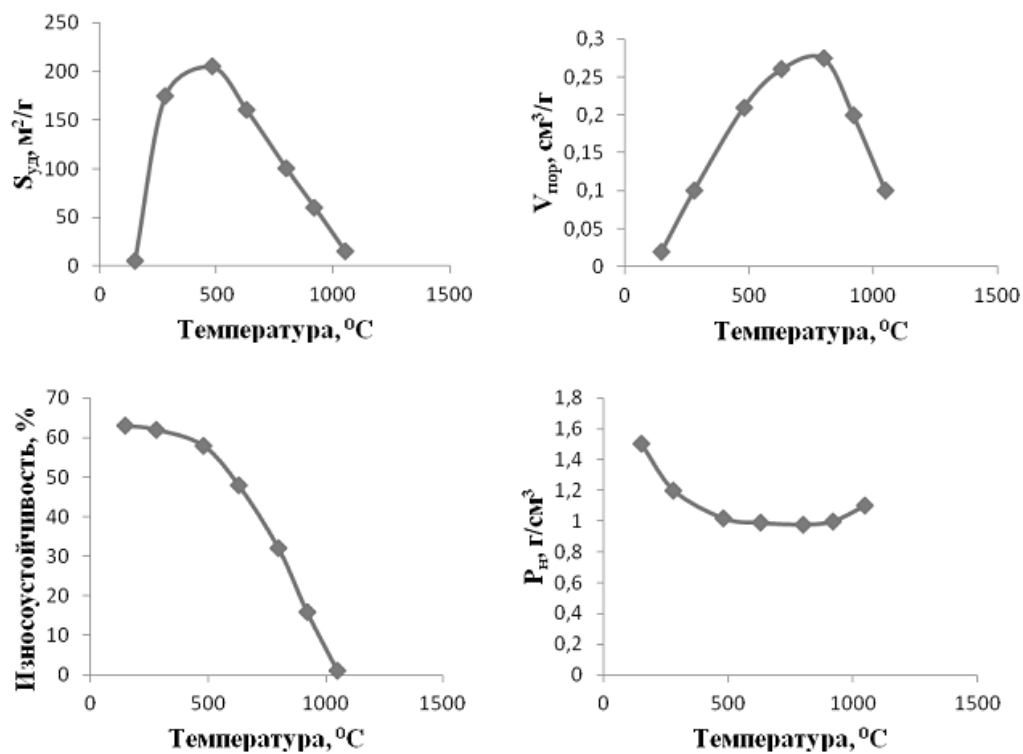


Рис. 4. Зависимость показателей образующихся алюмооксидных носителей от температуры термообработки гиббсита

затем остается практически постоянной до 900 °С, после чего слегка возрастает. Это связано с изменением пористой структуры: при низких температурах образуются крупные поры, что снижает ρ_p , а при более высоких – происходит уплотнение за счет спекания и формирования более плотной кристаллической решетки.

Таким образом, оптимальными для получения алюмооксидного носителя с высокой удельной поверхностью, объемом пор и износостойкостью являются температуры 400–600 °С. При этих условиях достигается баланс между развитой пористой структурой и достаточной механической прочностью. При температурах выше 800 °С материал теряет свои адсорбционные и механические свойства из-за рекристаллизации и спекания. Температура термообработки является критическим фактором, определяющим физико-химические и эксплуатационные характеристики алюмооксидных носителей, получаемых из гиббсита.

Литература

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K. R., Chen D. Critical Review of Catalysis for Ethylene Oxychlorination // *ACS Catalysis*. – 2020. – V.10. – Pp.9299-9319.
3. Qi Y., Fenes E., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Fuglerud T., Piccinini M., Chen D. Cluster-Size-Dependent Interaction between Ethylene and CuCl₂ Clusters Supported via γ -Alumina // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V.124. – P. 10430-10440.
4. Ma H., Wang Y., Zhang H., Ma G., Zhang W., Qi Y., Fuglerud T., Jiang Z., Ding W., Chen D. Facet-Induced Strong Metal Chloride-Support Interaction over CuCl₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst to Enhance Ethylene Oxychlorination Performance // *ACS Catalysis*. – 2022. – V.12. – Pp.8027-8037.
5. Zhang W., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Margossian T., Chen D. Toward Fully Selective Ethylene Oxychlorination through Engineering the Cu Oxidation State Spatial Profile // *ACS Catalysis*. – 2023. – V.13. – Pp.15107-15114.
6. Gregg, S. J., Sing K. S. Adsorption, Surface Area, and Porosity. – London: Academic Press, 1995. – 304 p.
7. Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. – 194 с.
8. Егорова С. Р., Катаев А. Н., Бекмухамедов Г. Э., Ламберов А.А., Гильмуллин Р.Р., Нестеров О.Н. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов // *Катализ в промышленности*. – 2009. – №5. – 9 с.

References

1. Stiles E.B. *Nositeli i nanesennyye katalizatory. Teoriya i praktika* [Supports and supported catalysts. Theory and practice]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 240 p.
2. Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K. R., Chen D. [Critical Review of Catalysis for Ethylene Oxychlorination]. *ACS Catalysis*, 2020, vol.10, pp.9299-9319.
3. Qi Y., Fenes E., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Fuglerud T., Piccinini M., Chen D. [Cluster-Size-Dependent Interaction between Ethylene and CuCl₂ Clusters Supported via γ -Alumina]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol.124, pp.10430-10440.
4. Ma H., Wang Y., Zhang H., Ma G., Zhang W., Qi Y., Fuglerud T., Jiang Z., Ding W., Chen D. [Facet-Induced Strong Metal Chloride-Support Interaction over CuCl₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst to Enhance Ethylene Oxychlorination Performance]. *ACS Catalysis*, 2022, vol.12, pp.8027-8037.
5. Zhang W., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Margossian T., Chen D. [Toward Fully Selective Ethylene Oxychlorination through Engineering the Cu Oxidation State Spatial Profile]. *ACS Catalysis*, 2023, vol.13, pp.15107-15114.
6. Gregg, S. J., Sing K. S. [Adsorption, Surface Area, and Porosity]. London, Academic Press, 1995, 304 p.
7. Galimov J. F., Dubinina G. G., Masagutov R. M. [Methods of analysis of catalysts for oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 194 p.
8. Egorova S. R., Kataev A. N., Bektukhamedov G. E., Lamberov A.A., Gil'mullin R.R., Nesterov O.N. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva mikrosfericheskogo alyumooksidnogo nositelya dlya katalizatora degidrirovaniya parafinov* [Development of technology for the production of microspherical alumina carrier for a catalyst for dehydrogenation of paraffins]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2009, no.5. 9 p.