

Российская академия наук. Сибирское отделение  
Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Институт катализа им. Г.К. Борескова

**Серия "Экология"**  
Издается с 1989 г.  
**Выпуск 50**

**З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина**

**АЛЮМООКСИДНЫЕ НОСИТЕЛИ:  
ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ  
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ  
ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1998

ББК Л288.320к

**Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А.** Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. - Новосибирск, 1998. - 81 с. - (Сер. Экология. Вып. 50).

В обзоре рассмотрены основные способы (традиционные и новые) получения гидроксидов и оксидов алюминия. Обсуждены способы управления свойствами гидроксидов и оксидов алюминия; влияние условий получения, грануляции, термообработки на такие характеристики алюмооксидных носителей, как пористая структура, удельная поверхность, фазовый состав, механическая прочность, термическая и механическая стабильность. Особое внимание уделено получению и изучению свойств сферического оксида алюминия - носителя катализаторов, предназначенных для использования в условиях движущегося или псевдооживленного слоя, для которых одним из важных требований является высокая механическая и термическая стабильность алюмооксидного носителя.

Рассмотрены основные принципы химического модифицирования путем введения различных добавок в гидроксид/оксид алюминия как один из эффективных способов регулирования свойств в алюмооксидных системах. Обсуждены области применения оксида алюминия в каталитических процессах защиты окружающей среды.

Обзор предназначен для специалистов в области приготовления и исследования носителей и катализаторов, студентов химических факультетов, специалистов, занимающихся каталитическими методами защиты окружающей среды.

Ответственный редактор д.х.н., проф. З.Р. Исмагилов

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик  
Н.И. Коноваловой  
Т.А. Калюжной

© Государственная публичная  
научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 1998

## ВВЕДЕНИЕ

Увеличение масштабов загрязнения окружающей среды газообразными и жидкими вредными веществами делает целесообразной и актуальной разработку новых и усовершенствование существующих каталитических методов утилизации этих веществ. Использование специально разработанных для каждого конкретного процесса катализаторов нанесенного типа, отвечающих требованиям этого процесса, позволяет существенно повысить эффективность каталитических методов очистки.

Для таких процессов, как очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода, очистки жидких отходов, содержащих вредные органические примеси, требуется создание эффективных катализаторов, сохраняющих свои свойства под действием агрессивных реакционных соединений высоких температур и т. д. Для разработки эффективных катализаторов и носителей необходимо изучить закономерности формирования свойств этих материалов и закономерности управления этими свойствами.

Активный оксид алюминия широко используется в качестве адсорбента, носителя и компонента различных катализаторов, в том числе катализаторов для процессов защиты окружающей среды. Так, последние десятилетия в стране и за рубежом широко разрабатываются и используются каталитические способы сжигания топлив и утилизации отходов, содержащих органические соединения, каталитические способы нейтрализации отходящих газов автомобильных двигателей и т. д.

В Институте катализа СО РАН предложен и разработан процесс каталитического сжигания топлив в аппаратах с псевдооживленным слоем сферического катализатора полного окисления. В таких аппаратах, названных каталитическими генераторами тепла (КГТ), катализаторы подвергаются химическому, термическому и механическому воздействию. Жесткие условия эксплуатации требуют создания эффективных и стабильных по своим характеристикам нанесенных катализаторов. Очевидно, что свойства катализатора во многом определяются свойствами носителя, поэтому создание носителей, отвечающих этим требованиям, является актуальной задачей. Важно было рассмотреть и обобщить полученные авторами и известные результаты, которые позволили сформулировать общие закономерности для предвидения основных физико-химических и структурно-механических свойств алюмооксидных систем или управления. Наиболее подробно в данном обзоре рассмотрены проблемы разработки сферических алюмооксидных носителей для катализаторов сжигания топлив в КГТ. Эти носители послужили авторам модельной системой, изучив закономерности формирования основных свойств в которой, можно говорить об управлении этими свойствами в обширном классе алюмооксидных материалов.

# Глава 1. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

## 1.1. Классификация гидроксидов и оксидов

Отличительной особенностью кислородных соединений алюминия является многообразие гидроксидных и оксидных структур. Для понимания процессов, происходящих при формировании этих структур, возможности управления свойствами гидроксидов и оксидов алюминия необходимо выделить и классифицировать основные алюмооксидные соединения.

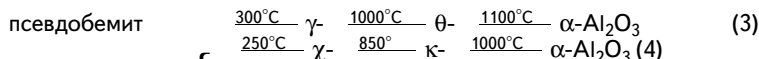
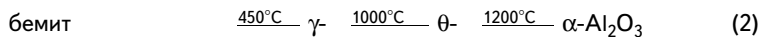
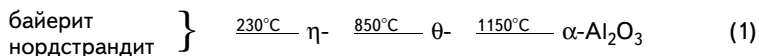
Систематическая классификация оксидов алюминия приведена в [1], где в качестве основных параметров принята температура, при которой оксиды алюминия образуются из гидроксида, а также структура исходного гидроксида:

а) низкотемпературные оксиды алюминия ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ), в которых  $0 < n < 0,6$ , получают при температурах  $< 600^\circ C$  (так называемая  $\gamma$ -группа оксидов). К ним относятся:  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\chi$ -,  $\rho$ - $Al_2O_3$ . Сюда же можно отнести аморфный оксид алюминия, образующийся, например, при разложении солей алюминия;

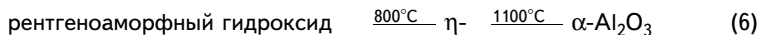
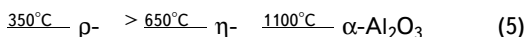
б) высокотемпературные оксиды алюминия, получаемые при  $T = 900 - 1000^\circ C$  (так называемая  $\delta$ -группа оксидов). К этой группе относятся  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - $Al_2O_3$ .

Каждый из указанных оксидов образуется при термическом разложении соответствующих гидроксидов алюминия: так, дегидратация байерита и нордстрандита при  $T < 600^\circ C$  приводит к образованию  $\eta$ - $Al_2O_3$ ; псевдобемита и бемита - к формированию  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; дегидратация гиббсита - к  $\chi$ - $Al_2O_3$ ;  $\alpha$ - $Al_2O_3$  является конечным продуктом во всех цепочках превращений.

Обобщив многочисленные публикации по полиморфным превращениям в алюмооксидных системах [1 - 6], цепочку переходов гидроксидов в оксиды алюминия при термообработке можно представить следующим образом:



гиббсит



Как видно из этих схем, каждому гидроксиду алюминия соответствует свой ряд оксидов алюминия. При этом от степени окристаллизованности, химической чистоты, условий термообработки зависит образование тех или иных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так, рентгеноаморфный гидроксид алюминия с размером первичных частиц  $20\text{\AA}$ , определяемых по области когерентного рассеяния (о.к.р.), переходит в кристаллический оксид алюминия ( $\eta$ -форму) при  $800^{\circ}\text{C}$ . Дегидратация моногидратов (бемит и псевдобемит), различающихся по степени кристалличности, происходит при разных температурах: бемит (о.к.р.  $> 250\text{\AA}$ ) переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при более высокой температуре, чем псевдобемит (о.к.р.  $50 - 100\text{\AA}$ ). При этом  $\gamma$ -оксиды, полученные из указанных моногидратов, имеют свои особенности и различия, что наиболее полно обобщено в обзоре [2]. Дегидратация тригидратов (гиббсит, байерит, нордстрандит) также протекает неодинаково. Причем, один и тот же гидроксид при изменении условий термообработки превращается в различные формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или их смеси. Рассмотрим более подробно процесс дегидратации гиббсита.

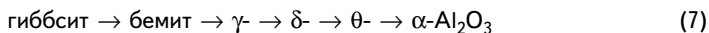
## 1.2. Особенности дегидратации гиббсита

Процесс дегидратации гиббсита описан в большом числе работ [1, 6 - 14], в которых отмечается, что образование тех или иных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависит от условий дегидратации, и гранулометрического состава гиббсита. Известно, что термообработка однородного по гранулометрическому составу ( $\leq 1\text{мкм}$ ) порошка гиббсита при  $330 - 430^{\circ}\text{C}$  в течение 4 - 6 часов с отводом паров воды (в токе воздуха) приводит к получению  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т. е. реализации схемы (4). Уменьшение давления (вплоть до дегидратации в вакууме) или резкое сокращение времени пребывания (вплоть до  $\leq 1$  сек) частиц гиббсита с тем же гранулометрическим составом и при той же температуре приводит к реализации схемы (5). Причем, следует отметить, что в ряде работ отмечается образование не  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а рентгено-аморфного оксида алюминия.

Сопоставляя многочисленные публикации по двум оксидам - рентгеноаморфного и  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  - и по условиям их получения, можно считать, что это достаточно близкие по структуре и свойствам соединения.

Однако дегидратация гиббсита может протекать и по другим схемам. Так, если размер частиц гиббсита составляет  $\geq 1\text{мкм}$ , то в таких крупных частицах за счет недостаточной скорости отвода паров воды могут создаваться гидротермальные условия, что приводит к образованию грубодис-

персного моногидрата (бемита) и соответственно,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Схема термического разложения гиббсита в этом случае выглядит следующим образом:



По гранулометрическому составу гиббсит представляет собой частицы размером от 0,1 до 120 мкм, и поэтому дегидратация осуществляется по смешанной схеме (2 + 4). Кроме того, дегидратация гиббсита в ряде случаев может происходить с образованием смеси  $\chi$ - и  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т. е. при совмещении 5-й и 4-й цепочек превращений. Этот вариант термического разложения может быть следствием неоднородности термического воздействия (включая температуру, время, давление и т. д.) на частицы гидроксида. Как правило, такие условия реализуются в технологических процессах.

Свойствами исходного гидроксида определяется не только образование тех или иных форм оксидов алюминия, но и их термическая стабильность. Из приведенных выше цепочек превращений видно, что температура образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из оксидов алюминия гиббситового ряда на 100 - 200°C ниже, чем при дегидратации других гидроксидов. Следовательно, из низкотемпературных оксидов  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  характеризуется наименьшей термической стабильностью, что необходимо учитывать при выборе соответствующих оксидов в качестве носителей для тех или иных катализаторов.

Носители катализаторов для различных процессов должны удовлетворять определенным требованиям, включая величины удельной поверхности и показатели пористой структуры, фазовый и химический состав; кроме того, в большинстве процессов используется гранулированный катализатор и, следовательно, гранулированный носитель, что выдвигает требование к их механической прочности.

Наиболее широко используется носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получаемый из псевдобемита. Это объясняется особенностями свойств гидроксида со структурой псевдобемита:

- достаточная простота регулирования свойств на стадии приготовления;
- способность при взаимодействии с кислотой образовывать пластичные массы, пригодные к формованию.

Поэтому далее будут рассмотрены более подробно вопросы, касающиеся получения псевдобемита и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с требуемыми свойствами.

Как уже отмечалось выше, одним из основных направлений исследований, проводимых в Институте катализа, являются работы по каталитическому сжиганию топлив в КГТ. Особенность процесса сжигания топлив - выделение большого количества тепла при полном окислении высококонцентрированных топлив в условиях, близких к стехиометрии. Осуществление этого процесса в псевдооживленном слое катализатора в каталитических генераторах тепла, имеет ряд преимуществ для использования и в технологических целях, и в энергетике: исключение выбросов токсичных компонентов, снижение температуры газов на выходе из реактора (КГТ), регулирование тепловых нагрузок аппарата без снижения его КПД и т. д. [15 - 17].

Вместе с тем, применение КГТ для сжигания топлив выдвигает жесткие требования к катализатору, который должен сохранять свою активность и быть устойчив к истиранию при эксплуатации в кипящем слое в условиях возможных локальных перегревов. Очевидно, что свойства катализатора во многом определяются свойствами носителя (его механической прочностью и термической стабильностью). В работах, посвященных процессам, осуществляемым в КГТ, в исследованиях по созданию носителей и катализаторов для этих процессов сформулированы основные требования к носителям и катализаторам [16, 18, 19]:

- носитель должен иметь правильную сферическую форму с размером гранул 1 - 3 мм при достаточно узком распределении по размерам (1,0 - 1,4; 1,6 - 2,0; 2,0 - 2,5 мм ) для исключения потерь приготовленного на нем катализатора при механическом истирании и уносе за счет неоднородности;

- механическая прочность гранул носителя и катализатора должна быть достаточно высокой, чтобы исключить разрушение катализатора в процессе эксплуатации (среднее значение прочности для сферических гранул не должно быть ниже 18 МПа, а минимальное - ниже 7 МПа);

- носитель (и катализатор) должен сохранять свои основные свойства при эксплуатации и в условиях возможных локальных перегревов (до 1000°C) на грануле катализатора.

Учитывая эти требования, в [18, 19] был обоснован выбор  $\gamma$ -оксида алюминия в качестве носителя для катализаторов сжигания топлив в КГТ.

## Глава 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Как уже отмечалось,  $\gamma$ -оксид алюминия является продуктом дегидратации моногидрата алюминия со структурой бемита или псевдобемита. Известно [1, 6], что псевдобемит отличается от бемита наличием дополнительных (по сравнению со структурной формулой) молекул воды, внедренных в межслоевое пространство и оказывающих разрыхляющее действие на структуру. Условно принято относить к псевдобемитному гидроксиду моногидрат с размером первичных частиц (о.к.р.)  $< 200 \text{ \AA}$ . Такой высокодисперсный гидроксид является более реакционно-способным (химически активным), имеет высокую удельную поверхность, способен при взаимодействии с кислотами образовывать растворимые основные соли, которые используются в качестве хорошего связующего при формовании [20]. Все это обуславливает его применение для получения гранулированного  $\gamma$ -оксида алюминия с заданными свойствами. Рассмотрим основные способы получения псевдобемита.

### 2.1. Традиционные технологии

В мировой практике для получения псевдобемитного гидроксида алюминия наиболее распространен способ осаждения из растворов алюмината натрия или солей (азотнокислой, сернокислой) алюминия при взаимодействии с кислотой или щелочью ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), соответственно. Во всех случаях для получения раствора соединений алюминия используется гиббсит. Условия осаждения (температура, pH, время и температура последующего старения осадка и другие параметры процесса) влияют на свойства гидроксида: его пористую структуру (при  $110^\circ\text{C}$ ), дисперсность, компоновку первичных частиц во вторичные агрегаты и т. д.

Наиболее полная информация о способах получения псевдобемита по традиционным схемам представлена в [1, 21].

Одним из основных способов является так называемый метод переосаждения, который в зависимости от температуры осаждения гидроксидного осадка подразделяется на "холодное" (при  $20^\circ\text{C}$ ) и "горячее" (при  $100^\circ\text{C}$ ). Основан этот способ на растворении гиббсита в щелочи с получением алюмината натрия и осаждении (из алюмината натрия) с помощью минеральных кислот (азотной или серной) гидроксида алюминия псевдобе-



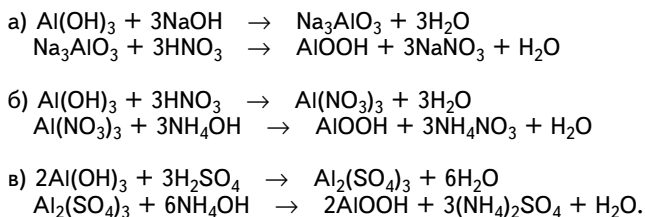
митной структуры. Как будет показано в гл. 2.2, свойства псевдобемитных гидроксидов (холодного и горячего осаждения) существенно различаются, и в промышленности обычно используют так называемые смешанные псевдобемитные гидроксиды. В них гидроксид холодного и горячего осаждения смешиваются в соотношении, соответственно 1:3 или 1:1 для обеспечения лучшей фильтруемости и более полной отмывки от примесей. Метод пересаживания относится к периодическим методам, которые используются на Рязанском и Омском нефтеперерабатывающих заводах, Новокуйбышевской катализаторной фабрике, Ангарском нефтехимическом комбинате.

При кислотном способе осаждение ведется из солей алюминия (нитратов, хлоридов, сульфатов) растворами аммиака или карбоната аммония [22]. Этот способ используется на Днепродзержинском химкомбинате.

В последнее время получили распространение методы непрерывного осаждения, при которых осаждение из алюмината натрия ведется однопоточным способом при 40 - 50°C с последующим старением при 30 - 35°C [23].

Следует отметить, что традиционные способы получения псевдобемитного гидроксида и, соответственно  $\gamma$ -оксида алюминия характеризуются большими расходами реагентов, наличием значительных объемов сточных вод и газовых выбросов, что является существенной проблемой с точки зрения экологии.

Схема получения псевдобемитного гидроксида из растворов по традиционным технологиям:



## 2.2. Новые технологии

Широкое применение в последнее время находит способ получения псевдобемитного гидроксида не осаждением из растворов, а путем аморфизации гиббсита и последующей переработки аморфизованного продукта в псевдобемит. Причем, способы аморфизации достаточно многочисленны: путем импульсного нагрева в потоке дымовых газов [9 - 11], в потоке горячего воздуха [8], в аппаратах с кипящим слоем катализатора, где тепло, расходуемое на аморфизацию, выделяется за счет каталитического окисления топлива [14, 19], при механической и механохимической активации [12, 13]. Последующая переработка таких аморфизованных продуктов приводит к получению псевдобемитного гидроксида. Более подробно результаты, посвященные исследованию условий приготовления псевдобемита из

аморфизованных продуктов, полученных по новым технологиям, будут рассмотрены в гл. 3.

Одним из способов аморфизации гиббсита, используемых в опытно-промышленном масштабе, является термическое разложение гиббсита в КГТ [6, 14, 15, 19, 24 - 28]. Принципиальная схема КГТ представлена на рис. 2.1. В таком реакторе в процессе окисления топлива в псевдооживленном слое катализатора выделяется тепло, которое используется для термического разложения гиббсита. За счет импульсного подвода тепла (за время  $< 0,1$  сек) одновременно с дегидратацией происходит также и аморфизация гиббсита. Аморфизованный продукт терморазложения гиббсита (ПТ) обладает более высокой реакционной способностью, что делает возможным, минуя стадии растворения и повторного осаждения, получать из него псевдобемитный гидроксид. КГТ производительностью 40 кг/час по оксиду алюминия представлен на рис. 2.2.

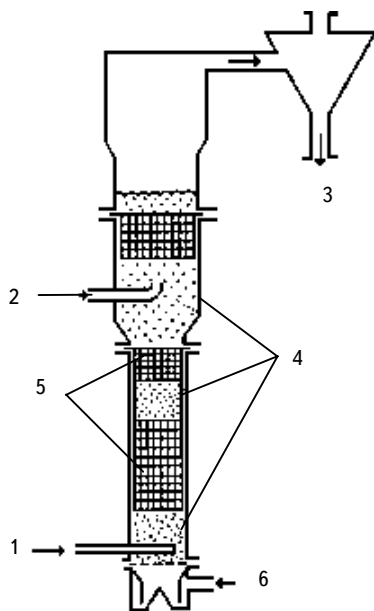


Рис. 2.1. Схема каталитического генератора тепла для получения аморфизованного продукта терморазложения гиббсита:

1 - топливо; 2 - гиббсит; 3 - продукт термического разложения гиббсита; 4 - кипящий слой катализатора; 5 - неизотермические решетки; 6 - воздух.

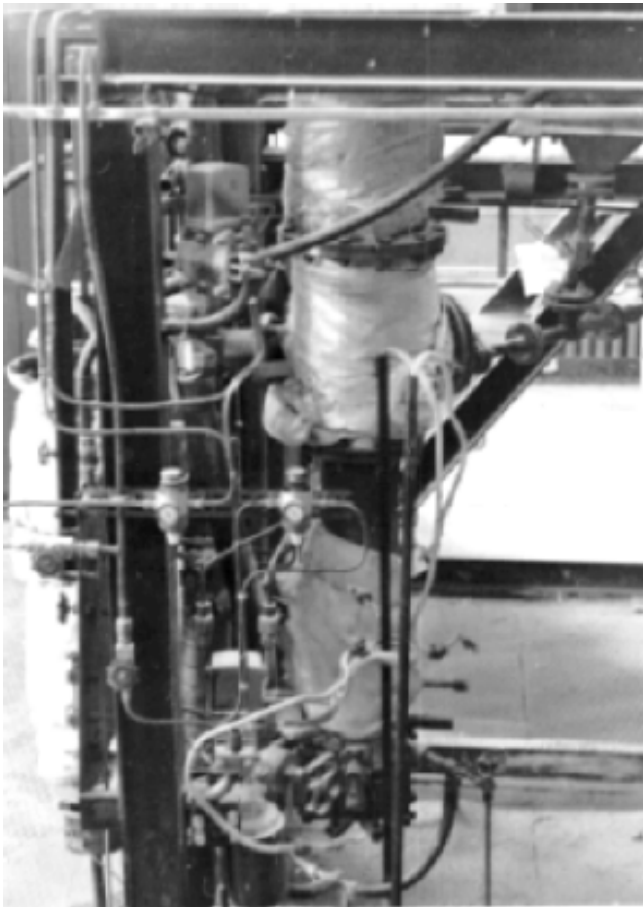


Рис. 2.2. Общий вид каталитического генератора тепла для получения ПТ

В табл. 2.1. приведены свойства ПТ в сравнении с исходным гиббситом.

Условиям переработки ПТ посвящены работы [6, 24, 25], в которых показано, что образование псевдобемитного гидроксида из ПТ происходит при 110 - 130°C в кислой среде ( $\text{pH} \cong 3 - 4$ ). При этом доля псевдобемита в конечном продукте составляет 80 - 90%, а его дисперсность, оцениваемая по о.к.р., не превышает 100Å.

## Основные характеристики ПТ в сравнении с исходным гиббситом

| Показатель                     | Гиббсит | ПТ   |
|--------------------------------|---------|------|
| $S_{уд.}, м^2/г (110^\circ C)$ | < 1     | 250  |
| Содержание воды, % вес.        | 34      | ~ 10 |
| Химическая активность*, % вес. | 8       | 85   |

\* Химическая активность определялась как количество ионов  $Al^{+3}$ , перешедших в раствор при растворении в 5N NaOH при  $60^\circ C$  в условиях, описанных в [6].

Схема получения псевдобемитного гидроксида по новым нетрадиционным технологиям следующая:



По сравнению с промышленными способами получения активного оксида алюминия, разработанная технология позволяет исключить стадию переосаждения и, следовательно, расход кислот и щелочей, при этом резко снижается количество стоков и газовых выбросов, обеспечивается значительное снижение капитальных затрат.

Многообразие способов получения псевдобемитных гидроксидов алюминия, естественно, приводит к тому, что их свойства (пористая структура, дисперсность и т. д.) существенно отличаются. Это видно из табл. 2.2, в которой представлены характеристики гидроксидов, приготовленных по разным технологиям. Морфологическая структура у этих гидроксидов также различная. В [29 - 31] с помощью электронного микроскопа исследовался характер упаковки первичных частиц во вторичные агрегаты и морфологическая структура образцов 1 - 3 (см. табл. 2.2). Показано, что структура высушенного образца 1 представляет собой первичные частицы почти сферической формы, упакованные в рыхлые бесформенные агрегаты. Область макропор соответствует промежуткам между крупными агрегатами, а область тонких пор - порам в агрегатах между первичными частицами.

Образец 2 преимущественно состоит из крупных агрегатов в виде пластин с размерами  $1000\text{\AA}$ . По краям пластин находятся иглы толщиной до  $200\text{\AA}$ , которые в свою очередь состоят из тонких игл толщиной до  $40\text{\AA}$ . Вторичные агрегаты этого гидроксида по морфологии близки к бемиту [1, 21].

В [30, 31] также показано, что морфологическая структура смешанного псевдобемита 3 (см. табл. 2.2) определяется структурой исходных гидроксидов (холодного и горячего осаждения) и их соотношением. При этом грубодисперсные агрегаты образца 2 образуют каркас, в макропорах которого размещена высокодисперсная фаза (агрегаты гидроксида 1).

Т а б л и ц а 2.2

Влияние условий приготовления на свойства псевдобемитного гидроксида при 110°C

| Образец | Способ получения                                   | Условия приготовления |     | $\Sigma$ Вл, % | Суд, м <sup>2</sup> /г | Размер первичных частиц, Å | V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г | Объем пор с радиусом (r, Å), см <sup>3</sup> /г |          |            |                              |
|---------|--|-----------------------|-----|----------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---|----------|------------|------------------------------|
|         |  | pH                    | t°C |                |                        |                            |                                     | < 40  | 40 - 300 | 300 - 1000 | > 1000                       |
| 1       | Переосаждение (холодное) [30, 31]                  | 8,5                   | 20  | 85             | 270                    | ~ ~ 30                     | 0,577                               | 0,332   | 0,071    | 0,004      | 0,170                        |
| 2       | Переосаждение (горячее) [30, 31]                   | 8,5                   | 100 | 59             | 110                    | 150 - 170                  | 0,945                               | 0,125   | 0,140    | 0,095      | 0,585                        |
| 3       | Смешанное осаждение (хол. : гор. = 1 : 3) [30, 31] | -                     | -   | 75             | 220                    | 50; 150                    | 0,460                               | 0,270   | 0,140    | 0,050      | -                            |
| 4       | Кислотное осаждение                                | 7                     | 70  | 81             | 290                    | ~ ~ 40; 120                | 1,410                               | 0,210   | 0,380    | 0,410      | 0,110<br>(0,3 для r > 10000) |
| 5       | Непрерывное осаждение                              | 8,5                   | 40  | 80             | 250                    | 30 - 40                    | 0,314                               | 0,154   | -        | 0,058      | 0,152                        |
| 6       | По технологии терморазложения гибсита в КГТ        | 3 - 4                 | 130 | 75             | 200                    | 50; 150                    | 0,480                               | 0,270   | 0,100    | 0,100      | -                            |

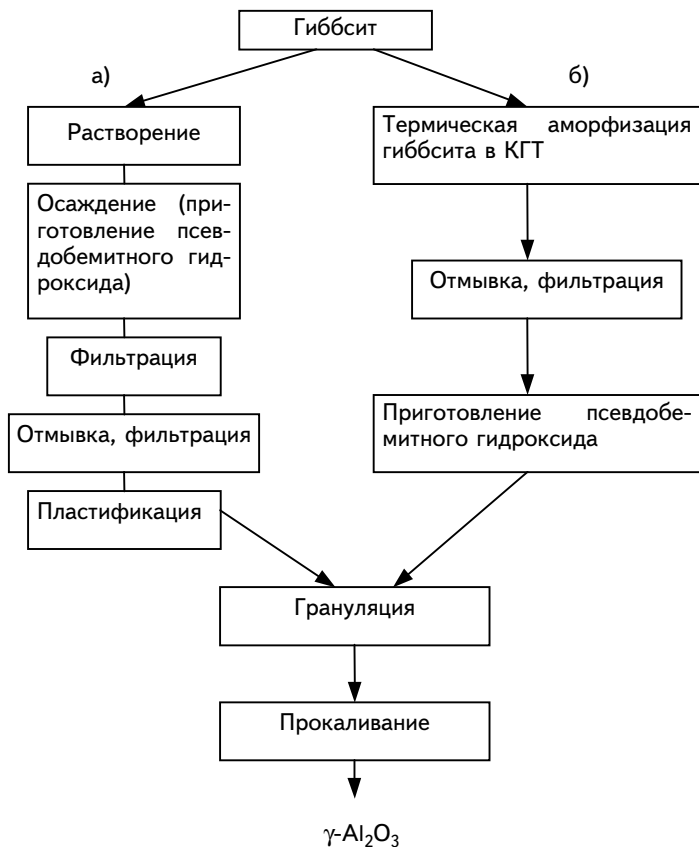


Рис. 2.3. Схема получения гранулированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по новой и традиционным технологиям:

а - традиционная; б - новая.

Образец 4, полученный при переосаждении из солей, представляет собой рыхлоупакованные крупные вторичные агрегаты, состоящие из волокон, которые в свою очередь сформированы из тонких (толщиной  $40\text{\AA}$ ) игл. Псевдобемит непрерывного осаждения (обр. 5, табл. 2.2) - скопление мелких игл с толщиной  $20 - 30\text{\AA}$ , укладываемых в нити длиной  $15000\text{\AA}$ ; крупных бесформенных агрегатов мало (в отличие от образца 1). Следовательно, по морфологической структуре этот тип псевдобемита наиболее

близок классическому, представляющему собой россыпь игл, упакованных в волокна [1]. Псевдобемитный гидроксид, полученный из ПТ (обр. 6, табл. 2.2), по своей морфологической структуре близок псевдобемиту смешанного осаждения (обр.3, табл. 2.2) - это иглы и частицы (близкой к сферической форме), упакованные в крупные агрегаты в виде пластин размером  $> 1000\text{\AA}$ .

Таким образом, гидроксид алюминия, получаемый разными методами, представляя по фазовому составу гидроксид со структурой псевдобемита, различается по основным характеристикам: размеру первичных частиц, пористой и морфологической структуре. Различия в свойствах псевдобемитного гидроксида приводят к тому, что  $\gamma$ -оксид алюминия, получаемый из этих гидроксидов, будет также различаться по характеристикам.

Следовательно, свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  во многом определяются условиями получения псевдобемита. Однако, как будет показано далее, свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно регулировать не только условиями синтеза гидроксида, но и условиями формования, термообработки, а также использованием других приемов.

В общем случае сравнительная схема получения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по традиционным и новым технологиям представлена на рис. 2.3.

Проблема грануляции, как известно, одна из важнейших в вопросах создания носителей с заданными свойствами, а получение сферического оксида алюминия для процессов с движущимся слоем вообще можно отнести к отдельной самостоятельной задаче. Поэтому гл. 3 посвящена процессам формования для синтеза сферических гранул диаметром 1 - 3 мм.

## Глава 3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ

Схематически известные способы получения сферических гранул представлены на рис. 3.1. Рассмотрим более подробно эти методы.

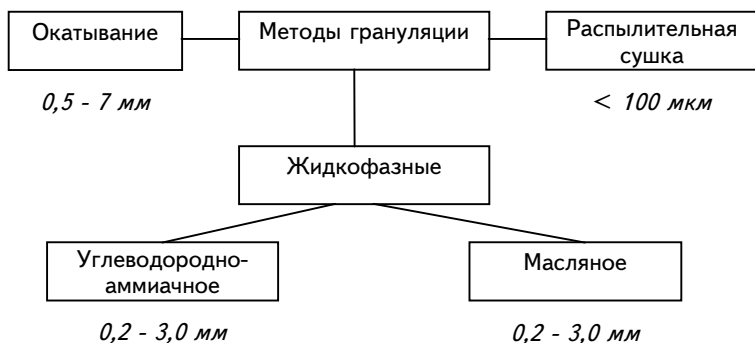


Рис. 3.1. Методы получения сферических гранул

### 3.1. Окатывание

Одним из известных способов получения сферических гранул является метод окатывания [32 - 34]. Причем, можно выделить окатывание порошка (оксида или гидроксида) в присутствии воды или растворов связующего и окатывание влажных экструдатов, диаметр и высота которых примерно одинаковы. Этот метод не позволяет получать гранулы с узким распределением по размерам, а их диаметр, как правило, составляет  $\geq 2$  мм. Кроме того, механическая прочность гранул оксида алюминия не превышает 10 МПа. Указанные недостатки ограничивают, а в ряде случаев не позволяют использовать сферические гранулы, полученные этим методом, в условиях движущегося или кипящего слоя.



## 3.2. Газофазная грануляция (распылительная сушка)

Этот метод используется, как правило, для одновременной сушки и грануляции разбавленных суспензий (с концентрацией по твердому веществу  $\leq 20$  вес. % [32]). Размер частиц, имеющих близкую к сферической форму, не превышает 0,1 мм. Катализаторы с таким размером гранул используются в некоторых процессах с движущимся слоем, например, при крекинге. Однако для процессов сжигания топлив, осуществляемых с высокими линейными скоростями, использование микросферических гранул неэффективно за счет уноса катализатора.

## 3.3. Жидкофазные методы формования

Принцип жидкофазного метода формования состоит в приготовлении золя и в создании с помощью специальных устройств капель водного алюмогидроксидного золя, которые затем попадают в несмешивающееся с водой вещество и за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Далее эти гранулы подвергаются отверждению (гелеобразованию). Как правило, золь гидроксида алюминия получают либо из солей [35, 36], либо из гидроксида алюминия [20, 30, 37]. В зависимости от условий отверждения различают: метод масляного и углеводородно-аммиачного формования.

### 3.3.1. Масляное формование

Формование золя, содержащего, например, гексаметиленetetрамин (ГМТА) [38] или органический мономер [37], происходит в горячее ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ) масло [34]. В этих случаях отверждение идет, соответственно, либо за счет нейтрализации аммиаком, образующимся при разложении ГМТА, либо за счет полимеризации мономера. К недостаткам метода можно отнести использование горячего масла и необходимость выдерживать капли золя в этих условиях длительное время ( $> 10$  мин) для завершения процессов разложения ГМТА или полимеризации, что затрудняет в ряде случаев создание технологий с непрерывным циклом формования.

### 3.3.2. Углеводородно-аммиачное формование [39, 40]

Основные стадии процесса углеводородно-аммиачного формования (УАФ) представлены на рис. 3.2. В соответствии с этой схемой гидроксид алюминия обрабатывают кислотой-пептизатором с образованием текучего (пластичного) золя. Золь через формирующее устройство попадает в слой углеводородной жидкости, где под действием сил поверхностного натяжения капли приобретают сферическую форму. Сферические гранулы золя взаимодействуют с коагулянт (раствором аммиака). В слое коагулянта золь снова превращается в гель, и в результате этого процесса происходит

твердение гранул, и сферические гранулы геля подвергают термообработке с образованием сферического оксида алюминия.

Принципиальная схема метода углеводородно-аммиачного формования представлена на рис. 3.3. В работах [14, 29 - 31, 39 - 43] подробно рассмотрены основные физико-химические процессы, происходящие на всех стадиях формования, исследовано влияние технологических параметров на свойства конечного продукта.

*Пластификация.* Эта стадия наиболее важна в процессе УАФ, поскольку непластичный гель гидроксида алюминия псевдобемитной структуры в результате химической реакции превращается в пластичный текучий золь. Известно, что только у псевдобемитного гидроксида при взаимодействии с сильными кислотами получаются растворимые основные соли, способные образовывать тиксотропные системы, так как структура псевдобемита, который содержит гидроксильные группы двух видов [44]:

- внутренние, входящие в состав катиона;
- внешние, обменивающиеся в кислой среде на анион:

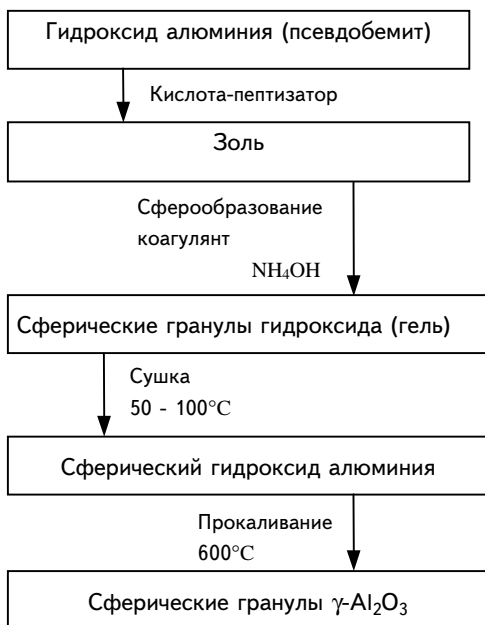
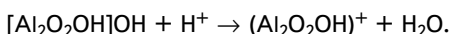


Рис. 3.2. Основные стадии углеводородно-аммиачного формования

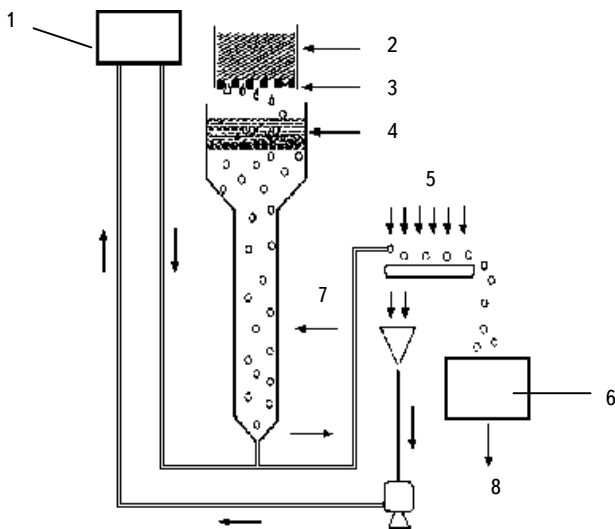


Рис. 3.3. Принципиальная схема установки углеводородно-аммиачного формования:

1 - транспортная вода; 2 - пластифицированная масса; 3 - формователь; 4 - слой углеводородной жидкости; 5 - сушка; 6 - прокаливание; 7 -  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 8 - сферическая  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Исследованию коллоидных процессов, происходящих на стадии пластификации, посвящены работы [30, 31, 39, 42], где рассмотрено влияние морфологической структуры псевдобемита (степени агрегации) и влияние количества кислоты на формирование текстуры как гидроксида, так и сферического оксида алюминия. В [41] показано, что условия получения гидроксида определяют не только морфологическую структуру, но и тип структуры. Это согласуется с идеями, предложенными в [45] и [46], согласно которым в зависимости от типа коалесцентных контактов между частицами образующиеся структуры можно разделить на два вида:

1. Коагуляционные тиксотропные, связанные слабыми ван-дер-ваальсовыми или электростатическими силами. Эти структуры достаточно пластичные и эластичные вследствие сохранения ион-сольватных оболочек в точках контакта;

2. Кристаллизационные структуры, связанные силами химического взаимодействия или фазовыми контактами в точках контакта.

Только гидроксид с коагуляционным типом контактов между первичными частицами дезагрегируется под действием кислоты [41]. В гидроксидах с кристаллизационным типом контактов дезагрегация под действием кислоты не происходит. Так, в псевдобемите горячего осаждения (обр. 2, табл. 2.2) контакты между первичными частицами относятся к кристаллиза-

ционному типу и обеспечиваются за счет сил химического взаимодействия. В гидроксидах холодного осаждения и непрерывного осаждения (образцы 1, 5, табл. 2.2) первичные частицы связаны электростатическими или силами Ван-дер-Ваальса. В гидроксидах смешанного типа (обр. 3, табл. 2.2), кислотного осаждения или полученных из ПТ (обр. 4 и 6, табл. 2.2) присутствуют оба вида контактов между первичными частицами.

В случае взаимодействия с кислотой при ее количестве  $\sim 0,07 - 0,15$  моль на моль  $Al_2O_3$  толщина двойного электрического слоя возрастает, что разрушает контакты в структуре первого типа, и в результате взаимного отталкивания между заряженными частицами происходит переход геля в золь. Для структур второго типа разрушение контактов происходит только с полным растворением гидроксида и при увеличении в несколько раз количества кислоты.

В работе [42] исследовалась зависимость необходимого количества кислоты, используемой на стадии пептизации для получения золя, от свойств исходного гидроксида. Показано, что в зависимости от дисперсности первичных частиц гидроксида и его влагосодержания изменяется количество кислоты, необходимое для пептизации, которое обычно выражается кислотным модулем,  $M_k$ , в г-моль кислоты на г-моль  $Al_2O_3$ . Чем выше дисперсность гидроксида и количество содержащейся в нем неструктурной и структурной воды (суммарное влагосодержание), тем выше  $M_k$ , т. е. тем больше кислоты требуется для пептизации. Так, для гидроксилов типа 1, 4, 5 (табл. 2.2)  $M_k$  составляет  $\sim 0,1$ , а для гидроксилов типа 3 -  $M_k \sim 0,07$ .

На рис. 3.4. представлена схема превращений в гидроксидах, происходящих на стадии пептизации.

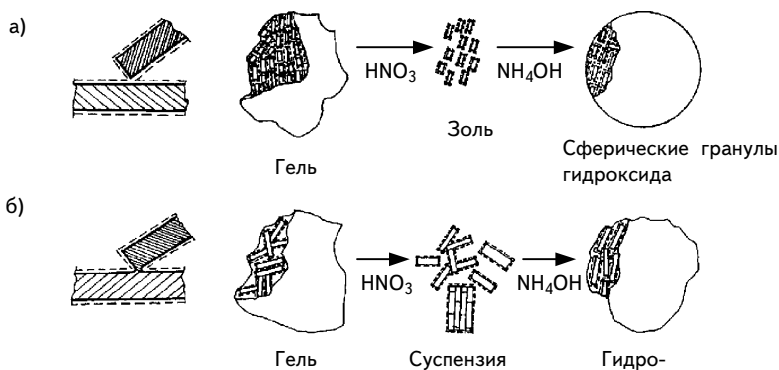


Рис. 3.4. Схема превращений псевдобемитного гидроксида, происходящих на стадиях пептизации и коагуляции, в зависимости от типа контактов между первичными частицами:

а - коагуляционные контакты; б - фазовые.

*Сферообразование.* Стадия включает два этапа:

- образование сферических гранул в гидрофобной среде (слое углеводородной жидкости) за счет сил поверхностного натяжения;
- коагуляционное твердение - образование геля (в виде сферических гранул) в среде коагулянта.

В [31, 39] рассмотрено влияние высоты слоя гидрофобной жидкости на формообразование и дефектность гранул, а также влияние свойств коагулянта,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (его концентрации и температуры) и времени нахождения сферических гранул в растворе аммиака на скорость процессов нейтрализационной коагуляции, равномерность диффузии коагулянта по глубине гранулы, и, соответственно, на свойства сферического оксида алюминия. Показано, что в процессах пептизации-коагуляции может изменяться пористая структура гидроксида и, соответственно, оксида алюминия в зависимости от свойств исходного гидроксида. Так, для образцов холодного осаждения (обр. 1, табл. 2.2) в золе, образующемся при пептизации, исчезают макропоры за счет разрушения крупных вторичных агрегатов.

Макропоры также отсутствуют и в геле после коагуляции, что указывает на достаточно однородное пространственное размещение коагуляционных контактов в геле после коагуляции. Изменения пористой структуры на стадиях пептизации-коагуляции гидроксидов смешанного осаждения зависят от соотношения доли гидроксидов холодного и горячего осаждения в смешанных осадках. Чем больше доля гидроксида горячего осаждения, тем менее значительны изменения пористой структуры в процессах пептизации-коагуляции [30]. Так, для обр. 3 (табл. 2.2) объем мезопор ( $300 - 1000\text{\AA}$ ) изменяется незначительно.

В [30, 31] показано, что псевдобемит с фазовым типом контактов, образующийся в условиях горячего осаждения (обр. 2, табл. 2.2), не пригоден к УАФ, поскольку вместо стадии пептизации может происходить только растворение с образованием нормальной соли, а последующее взаимодействие с основанием приводит к выпадению осадка, фазовый состав которого, как показано в [21], зависит от pH, температуры и времени осаждения и старения.

Образцы типа 5, 6 (табл. 2.2) при коагуляции ведут себя подобно своим аналогам по морфологическим свойствам. Так, в обр. 5 так же, как и в обр. 1, в процессе коагуляции не появляются макропоры, разрушенные при пептизации. В обр. 6 сохраняется мезопористая структура, как и в обр. 3, а в обр. 4 разрушенные в процессе пептизации крупные агрегаты ( $> 10000\text{\AA}$ ) не восстанавливаются, что приводит к исчезновению пор. Однако крупные поры  $\sim 1000 - 10000\text{\AA}$ , образованные волокнами, составляющими в исходном гидроксиде крупные агрегаты, сохраняются, поскольку даже при высоком кислотном модуле, который используется для пептизации этого гидроксида ( $M_k \sim 0,10 - 0,12$ ), не происходит полное разрушение волокнистой структуры псевдобемита. Следует отметить, что количество кислоты, соответствующей  $M_k = 0,10 - 0,12$ , достаточно для проведения стадии пептизации, и этот  $M_k$  оптимален, поскольку дальнейшее увеличение  $M_k$  приводит к повторной коагуляции за счет перезарядки двойного электрического слоя и появлению разнородно заряженных частиц (см. рис. 3.4.).

Исследования позволили не только изучить физико-химические процессы, происходящие на стадиях пептизации и коагуляции, но и оптимизировать технологические параметры технологического процесса углеводородно-аммиачного формования, которые необходимо учитывать для получения сферических гранул с требуемыми характеристиками:

1. Концентрация  $Al_2O_3$  в пептизированной массе;
2. Природа и концентрация кислоты

$$M_k = \frac{\text{моль кислоты}}{\text{моль } Al_2O_3} ;$$

3. Температура пептизированной массы;
4. Концентрация  $NH_4OH$ ;
5. Температура  $NH_4OH$ ;
6. Высота слоя углеводородной жидкости;
7. Конструкция формователя;
8. Условия сушки и прокаливания.

На рис. 3.5 представлен общий вид колонны УАФ с получением сферических гранул  $\gamma-Al_2O_3$  мощностью 400 т в год.



Рис. 3.5. Общий вид колонны углеводородно-аммиачного формования

Основные свойства сферического  $\gamma-Al_2O_3$ , получаемого методом углеводородно-аммиачного формования:

|   |   |
|---|---|
| Размер, мм                              | 0,2 - 0,8; 0,4 - 1,0; 1,4 - 2,0; 2,0 - 3,0; 1,0 - 1,6.  |
| Пористая структура, см <sup>3</sup> /г  | $V_r = 0,3 - 0,7$   |
| монодисперсный:                         | $r_{\text{эф}} = 50 - 80 \text{ \AA}$ , $V_{r_{\text{эф}}} = 0,30 - 0,70$   |
| бидисперсный:                           | $r_{1\text{эф}} = 50 - 80 \text{ \AA}$ , $r_{2\text{эф}} = 200 - 1000 \text{ \AA}$ ,<br>$V_{r_2} = 0,10 - 0,40$ . |
| полидисперсный:                         | $r_{\text{эф}} = 50 - 80 \text{ \AA}$ ,<br>$V_{r_{100-1000}} = 0,10 - 0,20$ .                                     |
| Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | 120 - 300   |
| Механическая прочность                  |   |
| статическая, Мпа                        | 20 - 35   |
| устойчивость                            |   |
| к истиранию, %/мин                      | 0,20 - 0,30   |
| Химические примеси, % вес.              |   |
|   | $\text{Na}_2\text{O} = 0,03$  |
|   | $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,04$ .  |



Рис. 3.6. Гранулированный оксид алюминия, полученный методом углеводородно-аммиачного формования

Таким образом, из рассмотренных методов следует отметить наибольшую гибкость и универсальность метода углеводородно-аммиачного формования для получения носителей, используемых в процессах с движущимся или кипящим слоем. От условий получения исходного псевдобемита зависят не только его свойства, но и его пригодность для углеводородно-аммиачного формования, что связано с морфологической структурой гидроксида и типом контактов в агрегатах. Только гидроксиды горячего осаждения с фазовым типом контактов не пригодны к углеводородно-аммиачному формованию.

Вид сферических гранул оксида алюминия, получаемых по технологии углеводородно-аммиачного формования, показан на рис. 3.6.

## Глава 4. РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СФЕРИЧЕСКОГО $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ В ДВИЖУЩЕМСЯ ИЛИ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Как было показано выше, сферический  $\gamma$ -оксид алюминия может быть синтезирован из псевдобемитного гидроксида путем углеводородно-аммиачного формования. Рассмотрим, каким образом можно регулировать свойства сферического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Как уже отмечалось, одним из главных требований к сферическим катализаторам на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемым в аппаратах с кипящим слоем типа КГТ, является их механическая прочность. Поэтому необходимо, прежде всего, рассмотреть известные способы определения этого параметра; выбрать наиболее эффективный метод оценки, адекватно отражающий механические нагрузки на сферические гранулы в аппаратах с движущимся слоем, типа КГТ; и установить факторы, определяющие механическую прочность.

### 4.1. Методы оценки механической прочности гранул

Очевидно, что понятие “механическая прочность” скорее обобщающее, включающее такие характеристики, как устойчивость к истиранию, ударным нагрузкам, статическому нагружению и т. д.

В работах [16, 18, 19, 47 - 50] подробно рассмотрены и обоснованы как методы оценки прочности, так и требования к прочностным характеристикам носителей и катализаторов для КГТ.

Используемые для оценки прочности методы по условиям испытаний можно разделить на стационарные и динамические. К первому типу относится метод определения прочности по раздавливанию индивидуальных гранул между двумя параллельными плоскостями. В динамических условиях обычно исследуют истирание гранул и воздействие ударных нагрузок на гранулы. Вопросам измерения прочности посвящено большое число работ, среди наиболее важных из которых [45, 51, 52]. В работах [53, 54] рассматриваются различные методы исследования прочности гранулированных материалов, а в [54] представлены также сравнительные данные по прочностным характеристикам носителей и катализаторов, полученных различными методами.



С учетом известных результатов, в данной работе были использованы следующие методики измерения механической прочности:

- на раздавливание;
- истирание;
- ударной прочности.

На рис. 4.1 схематически представлены механические воздействия на гранулы в использованных нами методах исследования механической прочности.

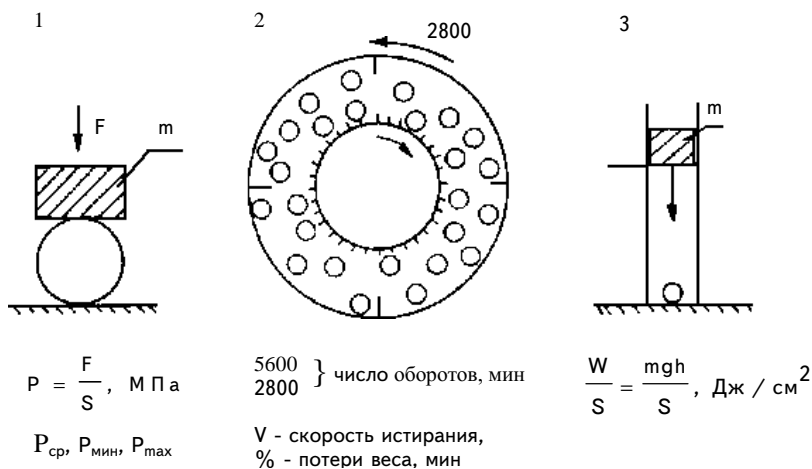


Рис. 4.1. Механические нагрузки на гранулы при различных методах испытаний их прочности:

1 - при раздавливании гранул; 2 - истирании; 3 - под действием ударных нагрузок.

Прочность образца по первому методу ( $P$ , МПа) вычисляли как отношение разрушающего усилия к площади сечения шарика в 1 см<sup>2</sup> и определяли как среднее арифметическое из значений прочности для 30 гранул. Минимальное и максимальное значения прочности образца, соответственно, определяли как среднее арифметическое из значений прочности для 5 гранул образца, имеющих минимальную ( $P_{мин}$ ) или максимальную прочность ( $P_{max}$ ). Поскольку в первую очередь разрушаются гранулы с минимальной прочностью, очень важно фиксировать этот показатель ( $P_{мин}$ ).

Прочность образца при истирании по второму методу характеризовали двумя скоростями истирания - скоростью обкатки  $V_1$ , %/мин на первоначальном участке кинетической кривой, построенной в координатах - % истирания - время истирания (мин), и скоростью истирания,  $V_2$ , %/мин при

заданных степенях истирания (15 или 30%). При разработке методики были подобраны условия испытания гранул различного размера, при которых не происходит дробления гранул, а идет слущивание с поверхности гранулы мельчайших частиц в виде пыли без увеличения количества гранул.

Сущность третьей методики - определение усталостной прочности гранул при ударных нагрузках - заключается в многократном нагружении каждой гранулы в выборке из 50 шт. до разрушения при постоянной энергии разрушения  $W_0 = mgh$ , где  $m$  - масса бойка, падающего с высоты  $h$ . При этом фиксируется число циклов, (ударов) "К" до разрушения гранулы и число гранул "п", разрушенных после "К" ударов бойка.

Показано, что гранулы, имеющие прочность на раздавливание ниже 10 МПа, не выдерживают нагрузок, создаваемых при истирании в выбранных условиях (на приборе ПИГ-2); наряду с истиранием происходит дробление гранул. Образцы со средним значением прочности  $> 10$  МПа претерпевают чистое истирание, и стационарная скорость истирания для образцов, имеющих прочность на раздавливание  $> 10$  МПа, практически постоянна и составляет  $\sim 0,22\%$ /мин. При этом не наблюдается дробления гранул (рис. 4.2). Эти результаты позволили сформулировать важное требование к носителям: для предотвращения разрушения гранул при их использовании в динамических условиях механическая прочность не должна быть меньше 10 МПа.

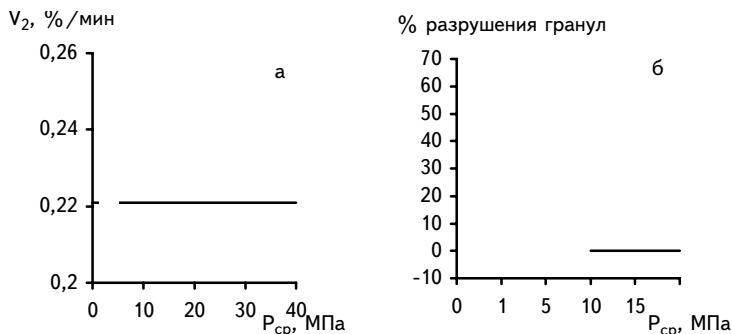


Рис. 4.2. Число разрушенных гранул при испытании на истирание (б) и скорость истирания (а) в зависимости от прочности гранул на раздавливание

Для изучения стойкости гранул к ударным нагрузкам использовали третий метод, когда гранулу подвергали однократному нагружению бойком заданной массы, падающим с разных высот. Выборка для каждой высоты составляла 10 гранул. В каждом случае определяли долю неразрушенных гранул  $q$ , а результаты испытаний давали в виде интегральной функции распределения энергии бойка  $W = mgh$ ; показатель динамической прочно-

сти представлял собой некоторое критическое значение  $W_{уд}$ , при котором разрушалось 50% гранул.

Показано, что зависимость прочности на раздавливание ( $P$ , МПа) образцов носителей от удельного значения кинетической энергии, при котором разбивается 50% гранул образца ( $W_{уд}$ , Дж/см<sup>2</sup>) носит прямопропорциональный характер, т. е., чем прочнее гранула по показателям статической прочности ( $P_{ср}$ ), тем она менее хрупкая. Найденная зависимость  $P_{ср}$  от  $W_{уд}$  справедлива для оксидов алюминия, независимо от фазового состава. Однако обнаружено, что  $\delta$ - и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  при одном и том же значении  $P_{ср}$ , оказываются более хрупкими по сравнению с  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . На рис. 4.3 показано, как меняется  $W_{уд}$  в зависимости от  $P_{ср}$  и фазового состава  $Al_2O_3$ .

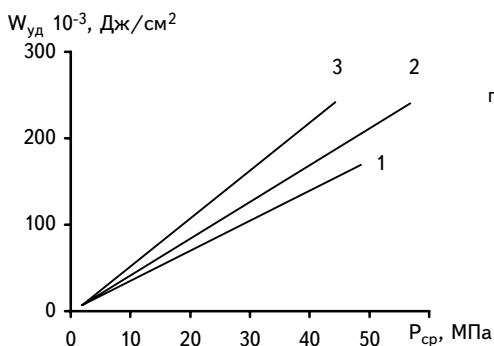


Рис. 4.3. Зависимость ударной прочности гранул ( $W_{уд}$ ) от прочности на раздавливание ( $P_{ср}$ ) для различных модификаций оксида алюминия:

1 -  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ; 2 -  $\delta$ - $Al_2O_3$ ; 3 -  $\gamma$ - $Al_2O_3$

Из представленных результатов следует, что чем выше механическая прочность индивидуальных гранул, определенная по первому методу, тем меньше их истирание и выше устойчивость к ударным нагрузкам. Таким образом, в качестве экспресс-метода измерения механической прочности сферических гранул рекомендовано измерение прочности на раздавливание в статических условиях, которое позволяет надежно тестировать механические свойства носителей и катализаторов.

#### 4.1.1. Влияние свойств исходного гидроксида на механическую прочность носителей

В этом разделе основное внимание уделено прочностным свойствам сферического  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , получаемого из псевдобемитных гидроксидов, синтезированных разными методами. Как было показано в гл. 2, известные технологии условно можно разделить на два типа: так называемые традиционные, в которых осаждение гидроксида осуществляется из растворов, и новые технологии, где стадией является аморфизация гиббсита.

В табл. 4.1 представлены основные характеристики сферического  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного методом УАФ. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 2.2, поскольку оксид алюминия был получен из соответствующих псевдобемитных гидроксидов. К формованию методом УАФ пригодны только псевдобемитные гидроксиды, в которых морфологическая структура обеспечивается коагуляционными контактами между частицами. Псевдобемит, сформированный только за счет фазовых контактов, не образует пластичную массу при взаимодействии с кислотой. Следовательно, из гидроксида горячего осаждения (обр. 2, табл. 2.2) невозможно получить сферические гранулы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом УАФ, поэтому в табл. 4.1 отсутствуют данные такого гидроксида. Образец 7 был получен из рентгеноаморфного продукта (РАП), образующегося из гиббсита в процессе термоактивации в потоке дымовых газов по методу, описанному в [11 - 13], а синтез псевдобемита из РАП осуществлялся по способу, описанному нами в [6, 14].

Из табл. 4.1 видно, что наибольшую прочность имеют образцы, полученные из псевдобемита холодного (обр. 1) и непрерывного (обр. 5) осаждения. При этом в образцах практически отсутствуют поры радиусом  $> 100\text{\AA}$ .

Сферический  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленный из гидроксидов 3, 4, 6, 7, имеет близкие прочностные показатели, а особенностью пористой структуры этих оксидов является наличие пор радиусом  $> 100\text{\AA}$ . Причем, для образцов 3 и 4 характерно явно выраженное бидисперсное распределение пор, в то время как образцы 6 и 7 имеют полидисперсное распределение пор по размерам. Типичное распределение пор по размерам для синтезированных сферических алюмооксидных носителей представлено на рис. 4.4.

Т а б л и ц а 4.1

Свойства сферического (диаметр гранул 2 - 3 мм)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Образец       | Нас. пл., г/см <sup>3</sup> | Суд, м <sup>2</sup> /г | V <sub>г</sub> , см <sup>3</sup> /г | Объем пор с радиусом (r, Å), см <sup>3</sup> /г |            |              |         | Механическая прочность P, МПа |       |      |
|---------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------------|---|------------|--------------|---------|-------------------------------|-------|------|
|               |                             |                        |                                     | 40 - 100  | 100 - 1000 | 1000 - 10000 | > 10000 | мин.                          | макс. | ср.  |
| 1<br>[30, 31] | 0,86                        | 290                    | 0,40                                | 0,39  | 0,01       | —            | —       | 15                            | 25    | 21   |
| 3<br>[30, 31] | 0,67                        | 240                    | 0,44                                | 0,18  | 0,05       | 0,21         | —       | 5,4                           | 8,9   | 8,5  |
| 4             | 0,39                        | 280                    | 1,50                                | 0,78  | 0,35       | 0,098        | 0,37    | 5,3                           | 8,1   | 7,0  |
| 5             | 0,75                        | 250                    | 0,36                                | 0,35  | 0,01       | —            | —       | 16,1                          | 22,6  | 20,6 |
| 6             | 0,51                        | 230                    | 0,63                                | 0,41  | 0,22       | —            | —       | 5,8                           | 9,3   | 7,2  |
| 7             | 0,48                        | 240                    | 0,65                                | 0,39  | 0,26       | —            | —       | 5,4                           | 8,9   | 7,0  |

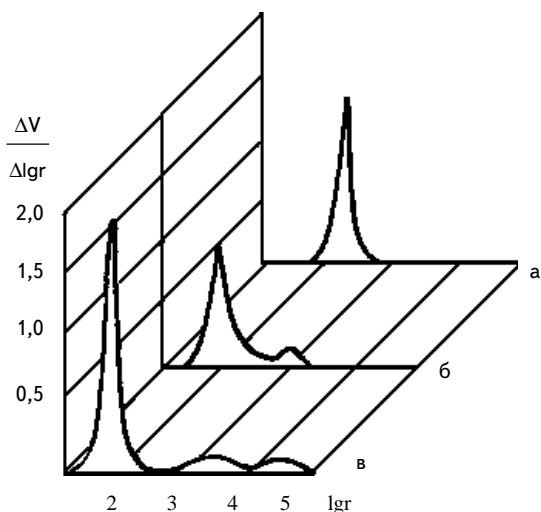


Рис. 4.4. Типичное дифференциальное распределение пор по размерам для  $\gamma$ -оксида алюминия

Следовательно, характер контактов между первичными частицами в гидроксиде алюминия со структурой псевдобемита играет решающую роль не только для процесса формования углеводородно-аммиачным методом, но и влияет на структурно-механические свойства  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В связи с этим возникает вопрос, можно ли изменить характер контактов между первичными частицами в уже сформированном гидроксиде алюминия (ГА).

Известно, что одним из способов изменения кристаллической структуры и энергетического состояния твердых тел является диспергирование при измельчении. При этом в результате мехактивации может происходить увеличение реакционной способности твердого тела [55]. В частности, для многих веществ наряду с изменением размера частиц наблюдаются изменения свойств поверхности, частичная аморфизация, повышенная растворимость и т. д. [56, 57].

Для изучения влияния интенсивности размолла ГА на его структуру и свойства, а также на характеристики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , были использованы дисковая, шаровая и струйная мельницы, а также дисмембратор. Фракционный состав полученных порошков представлен на рис. 4.5. Видно, что использование шаровой мельницы позволяет получить порошок ГА, в котором  $\sim 80\%$  составляет фракция с размерами менее 25 мкм и 20% с размерами 25 - 60 мкм. Близкое распределение по размерам имеют частицы ГА после обработки в дисмембраторе. Более тонкий размол обеспечивается при использовании струйной мельницы - 70% составляет фракция менее 10 мкм.

Объемная доля  
частиц, %

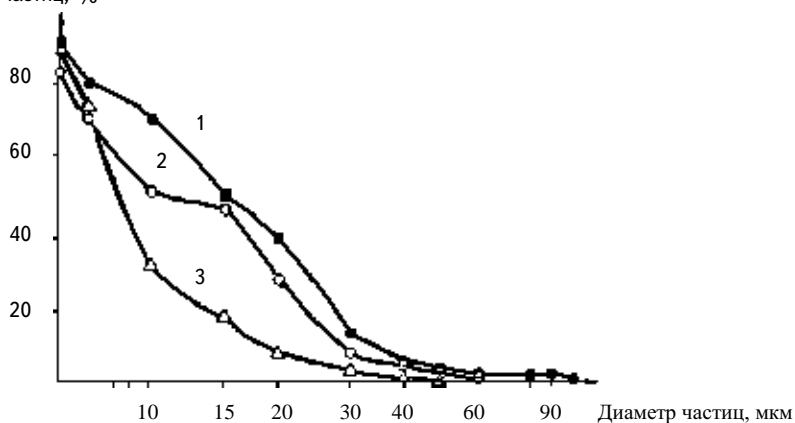


Рис. 4.5. Фракционный состав псевдобемитного гидроксида, размолотого на дисковой (1), шаровой (2) и струйной (3) мельницах

По данным электронной микроскопии, исходный ГА состоит из крупных агрегатов произвольной формы, пластин и россыпи игл толщиной  $h < 5$  нм и длиной  $L = 50 - 100$  нм. При электронной микродифракции такого образца обнаруживаются интенсивные линии, характерные для ориентированной текстуры псевдобемита. Размол приводит к исчезновению крупных агрегатов, вместо них появляются конгломераты в виде глобул с достаточно однородными размерами: до 1000 нм при использовании шаровой и до 300 нм - струйной мельниц. Это является результатом одновременно с измельчением идущего процесса реагрегации образующихся при размолу фрагментов и первичных частиц. Дифракционная картина меняется: перераспределяется интенсивность линий, исчезает ориентация частиц.

Исследование пластифицированных масс (ПМ), полученных из этих гидроксидов, показало, что кислотная обработка исходного грубодисперсного ГА не влияет на размер крупных агрегатов и пластин, но увеличивает количество тонких игл. Эти иглы, обладающие коллоидными размерами ( $h \sim 3 - 5$  нм,  $l \sim 30 - 50$  нм), способны совершать броуновское движение и придавать массе текучесть [58]. Однако их доля в общем объеме частиц невелика, в связи с чем реологические и текстурные свойства ПМ из размолотого гидроксида обусловлены наличием крупных недеформируемых агрегатов. В то же время действие кислоты на размолотый ГА приводит к распаду полученных конгломератов до частиц диаметром  $\sim 4$  нм. Изменяется и дифракционная картина для пластифицированной массы: вновь появляется текстурная упорядоченность.

Указанные изменения характерны только для продуктов интенсивного размола. Порошок, полученный при размоле на дисковой мельнице, практически не отличается от исходного ГА по способности диспергироваться кислотой. Процесс глубокого разрушения вторичных агрегатов на стадии пептизации указывает на то, что в ходе механической обработки может происходить не только разрушение исходных агрегатов, но также изменяется характер связи между первичными частицами, т. е. имеются все признаки происходящего процесса механической активации.

Данные, полученные методом электронной микроскопии, подтверждаются и дополняются результатами рентгенографических исследований (табл. 4.2). Установлено, что до размола рентгенограмма ГА и ПМ практически неразличимы. Интенсивный размол также не приводит к заметным изменениям в структуре псевдобемита. Однако его воздействие прослеживается на рентгенограмме ПМ, полученной из размолотого ГА: увеличивается межплоскостное расстояние  $d/n$  с 0,611 до 0,623 нм, что указывает на внедрение в структуру псевдобемита дополнительного количества межслоевой воды; возрастает интенсивность всех линий и изменяется форма пика в направлении [0.2.0]. Последнее указывает на появление мелкодисперсного ( $\sim 3$  нм) псевдобемита наряду с оставшимися крупными частицами и на рост текстурированности гидроксида в направлении [0.1.0]. Применение струйной мельницы приводит к аналогичным, но более ярко выраженным изменениям.

Размол влияет и на текстурные характеристики ГА. Из данных табл. 4.3 видно, что при грубом размоле на дисковой мельнице удельная поверхность ГА и характер распределения объема пор по радиусам практически остаются неизменными по сравнению с неразмолотым ГА. По мере увеличения интенсивности размола падают удельная поверхность; общий объем пор  $V_n$  и объем пор с радиусом более 100 нм,  $V_{r>100}$ . Это является результатом накопления избыточной поверхностной энергии, для компенсации которой частицы вновь самопроизвольно агрегируются, часть поверхности и объема пор становится недоступными для измерений.

Т а б л и ц а 4.2

Изменение о.к.р. и межплоскостного расстояния  $d/n$  псевдобемита под воздействием размола

| Образец              | Мельница | о.к.р., нм [0.2.0] | $d/n$ , нм |
|----------------------|----------|--------------------|------------|
| ГА-исходный (№ 3)*   | —        | 7                  | 0,611      |
| ПМ-исходный (из № 3) | —        | 7                  | 0,616      |
| ГА-размол            | Шаровая  | 7                  | 0,616      |
| ПМ-размол            | То же    | 8,3                | 0,619      |
| ГА-размол            | Струйная | 7                  | 0,618      |
| ПМ-размол            | То же    | 8,3                | 0,623      |

\* Для исследований использовали образец 3 (табл. 2.2) и приготовленную из него пластифицированную массу.

Т а б л и ц а 4.3

Влияние степени размола ГА на характеристики гидроксида и оксида алюминия (обр. 3 табл. 2.2)

| Образец | Оборудование для размола | Размер частиц, мкм | Характеристики ГА                   |                                     |  |   | Характеристики Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                     |  |   |        |
|---------|--------------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-------------------------------------|--|---|--------|
|         |                          |                    | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | V <sub>п</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>г &lt; 10 нм</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>г &gt; 100 нм</sub> , см <sup>3</sup> /г | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г           | V <sub>п</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>г &lt; 10 нм</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>г &gt; 100 нм</sub> , см <sup>3</sup> /г | P, МПа |
| 1       | -                        | -                  | 196                                 | 0,36                                | 0,16   | 0,10  | 252   | 0,42                                | 0,20   | 0,16  | 4      |
| 2       | Дисковая мельница        | > 100              | 194                                 | 0,34                                | 0,14   | 0,10  | 268   | 0,38                                | 0,12   | 0,15  | 5      |
| 3       | " - "                    | 100 - 80           | 194                                 | 0,34                                | 0,14   | 0,08  | 265   | 0,36                                | 0,17   | 0,07  | 9      |
| 4       | " - "                    | 30 - 50            | 190                                 | 0,30                                | 0,16   | 0,05  | 263   | 0,35                                | 0,19   | 0,06  | 12     |
| 5       | Дисмембратор             | < 25               | 168                                 | 0,31                                | 0,17   | 0,05  | 254   | 0,31                                | 0,24   | 0,02  | 26     |
| 6       | Шаровая мельница         | < 25               | 154                                 | 0,30                                | 0,15   | 0,04  | 240   | 0,29                                | 0,285  | 0   | 31     |
| 7       | Струйная                 | < 10               | 146                                 | 0,18                                | 0,10   | 0,01  | 225   | 0,27                                | 0,265  | 0   | 35     |



Совокупность полученных данных свидетельствует о глубоких изменениях структуры ГА, не учитываемых при регистрации лишь гранулометрического состава. Эти данные могут быть объяснены тем, что в ходе процессов дезагрегации-реагрегации при механическом активировании ГА прочные кристаллизационные контакты между частицами заменяются на существенно более слабые коагуляционные. Столь значительные изменения в структуре исходных ГА обуславливают изменения в текстурных и механических свойствах гранул  $Al_2O_3$ . Из табл. 4.3 видно, что применение дисковой мельницы не позволяет добиться существенных изменений в характеристиках  $Al_2O_3$  (обр. 2 и 3) по сравнению с  $Al_2O_3$ , полученным из неразмолотого гидроксида (обр. 1). Выделение на ситах узкой фракции ГА с малым размером частиц (обр. 4) дает возможность получить более тонкопористые и прочные гранулы  $Al_2O_3$ . Однако резкие качественные изменения в свойствах гранул происходят только после применения интенсивного размола ГА (обр. 5 - 7): полностью исчезают макропоры, прочность возрастает в 6 - 8 раз.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что путем размола исходного гидроксида можно изменить характер контактов между первичными частицами и тем самым воздействовать на механическую прочность гранул  $\gamma-Al_2O_3$ . Подробно эти результаты рассмотрены в [43].

Аналогичный подход был использован для повышения механической прочности гранул  $\gamma-Al_2O_3$ , приготовленных из ПТ.

Ранее было показано, что продукт терморазложения гиббсита по фракционному составу представляет собой порошок с размером частиц от 10 до 120 мкм [6]. Реакционная способность частиц разного размера в условиях получения из него псевдобемитного гидроксида может различаться, как отмечается в [6], в силу разного фазового состава ПТ за счет неодинакового времени пребывания в КГТ частиц гиббсита при его аморфизации. Так, доля аморфной фазы в частицах 80 - 100 мкм может быть существенно выше, чем в частицах  $< 40$  мкм. Причем, в этом случае в последних увеличивается содержание фазы, подобной  $\chi-Al_2O_3$ . Следствием этого является разная реакционная способность частиц порошка ПТ, различающихся по размерам. И для получения из ПТ псевдобемитного гидроксида с максимальным выходом требуются достаточно жесткие условия. Как было показано в [6], получение псевдобемита осуществляется при  $130^\circ C$  и  $pH \sim 2$  в течение 7 - 10 часов. Из табл. 4.1 (обр. 6), видно, что  $\gamma-Al_2O_3$  псевдобемита, синтезированного в таких жестких условиях, имеет невысокую механическую прочность за счет наличия крупных пор ( $> 100 \text{ \AA}$ ).

В табл. 4.4 представлены характеристики ПТ в зависимости от степени его измельчения. Видно, что размол ПТ приводит к увеличению химической активности (ХА) - возрастает степень растворения в  $NaOH$ , при этом доля аморфной фазы в ПТ не изменяется, однако наблюдается разупорядочение структуры  $\chi$ -подобного оксида алюминия. При переходе от шаровой к струйной мельнице свойства ПТ изменяются незначительно.

## Влияние размола на свойства ПТ

| Образец | Вид размола       | Фракционный состав | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | ХА, % | Фазовый состав  |
|---------|-------------------|--------------------|------------------------------|-------|---|
| 1       | Немолотый         | 70 - 90            | 190                          | 65    | 2% гиббсит + 53% аморфный оксид + 45% $\chi$ -подобн.   |
| 2       | Шаровая мельница  | 30 - 40            | 210                          | 73    | 2% гиббсит + 53% аморфный оксид + 45% $\chi$ -подобн. (более дефектная структура, чем в обр. 1) |
| 3       | Струйная мельница | < 20               | 230                          | 75    | 2% гиббсит + 53% аморфный оксид + 45% $\chi$ -подобн. (более дефектная структура, чем в обр. 2) |

В табл. 4.5 показано влияние степени размола ПТ на условия автоклавирования, свойства псевдобемитного гидроксида и структурно-механические свойства  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Видно, что варьируя условия автоклавной обработки, можно изменять пористую структуру и механическую прочность  $Al_2O_3$ . Так, с увеличением времени автоклавирования при прочих равных условиях уменьшается объем крупных пор, вплоть до их исчезновения, увеличивается насыпная плотность гранул (обр. 1 - 3). Тот же эффект достигается при увеличении  $M_k$  (обр. 2, 4, 5). Однако изменением только условий гидратации не удастся достичь существенного упрочнения носителей. Использование размолотого ПТ приводит к резкому увеличению прочности сферических гранул оксида алюминия с формированием пористой структуры с монодисперсным распределением пор по размерам (обр. 6).

Условия автоклавирования влияют также на количество образующегося псевдобемита, а следовательно, и количество  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Так, с увеличением времени гидратации растет доля псевдобемита (обр. 1 - 3), который достаточно окристаллизован - дисперсность его, оцениваемая по величине о.к.р., составляет 110 - 120Å. При гидратации размолотого ПТ за меньшее время образуется больше псевдобемита, причем, более дисперсного (о.к.р. 70 - 75Å). Получающийся псевдобемит очень тонкопористый, для метода ртутной порометрии эти поры недоступны (< 30Å), поэтому определяемый объем пор очень мал ( $V_\Sigma \sim 0,1$  см<sup>3</sup>/г). При прокаливании его получается тонкопористый  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , объем пор которого (за счет спекания пор радиуса < 30Å) примерно в 5 раз выше, чем у гидроксида. Таким образом, введение стадии размола позволяет ликвидировать полидисперсность ПТ по фракционному составу, повысить его химическую активность, что приводит к снижению времени автоклавирования и расхода кислоты. При этом образуется высокопрочный оксид алюминия с монодисперсной пористой структурой.

Представленные в этом разделе результаты, свидетельствуют о существенном влиянии свойств исходного гидроксида на механическую прочность сферического  $Al_2O_3$ . В рамках исследований представлялось необходимым оценить максимально возможную прочность образцов  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , получаемых из ГА с различными свойствами.

Т а б л и ц а 4.5

## Влияние условий гидратации и степени размола на свойства получаемых соединений

| Образец | Условия гидратации* при 128°C |      | Характеристики псевдобемитного ГА |                               |          |            |            | Характеристики сферического $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                         |                               |                        |  |
|---------|-------------------------------|------|-----------------------------------|-------------------------------|----------|------------|------------|--|-------------------------|-------------------------------|------------------------|--|
|         |                               |      | Фазовый состав (о.к.р., Å)        | Объем пор, см <sup>3</sup> /г |          |            |            | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г                                  | Н.в., г/см <sup>3</sup> | Объем пор, см <sup>3</sup> /г |                        | Механическая прочность, кг/см <sup>2</sup> |
|         | τ, час                        | Мк   |                                   | V <sub>Σ</sub>                | r ≤ 50 Å | r ≤ 1000 Å | r ≥ 1000 Å |  |                         | V <sub>Σ</sub>                | V <sub>r ≤ 50, Å</sub> |  |
| 1       | 4                             | 0,13 | 60%п. бе (100)                    | 0,25                          | 0,10     | -          | 0,25       | 250  | 0,53                    | 0,83                          | 0,58                   | 40   |
| 2       | 8                             | 0,13 | 70%п. бе (115)                    | 0,40                          | 0,20     | 0,10       | 0,1        | 280  | 0,60                    | 0,70                          | 0,50                   | 60   |
| 3       | 12                            | 0,13 | 75%п. бе (120)                    | 0,15                          | 0,10     | 0,05       | -          | 300  | 0,69                    | 0,57                          | 0,52                   | 80   |
| 4       | 8                             | 0,17 | 75%п. бе (115)                    | 0,30                          | 0,15     | 0,10       | 0,05       | 280  | 0,62                    | 0,67                          | 0,58                   | 65   |
| 5       | 8                             | 0,19 | 75%п. бе (115)                    | 0,20                          | 0,18     | 0,02       | -          | 300  | 0,65                    | 0,63                          | 0,41                   | 90   |
| 6       | 8                             | 0,12 | 80%п. бе (75)                     | 0,09                          | 0,07     | 0,02       | -          | 350  | 0,65                    | 0,42                          | 0,38                   | 210  |

\* Образцы 1 - 5 получены из неразмолотого ПТ; образец 6 получен из размолотого в шаровой мельнице ПТ.

Расчет по формулам, предложенным в [59], дает теоретическую прочность гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (типа образца 3, табл. 4.1)  $\sim 10^4$  МПа. Такие прочности для реальных дефектных структур недостижимы и на практике не требуются. Однако оценка возможности упрочнения гранул путем синтеза оптимальной дисперсной структуры, минимизации внутренних напряжений, создания прочных кристаллизационных контактов между частицами и агрегатами в оксиде позволяет оценить достигнутый уровень разрешения этой задачи и наметить пути совершенствования технологии.

Очевидно, что любые отклонения от оптимальных условий приготовления будут особенно отражаться на гранулах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $P_{\text{ср}} > 20$  МПа. При этом под оптимальными понимаются усредненные условия с некоторым колебанием параметров, имеющим место при реальном проведении процесса получения гранул. Отклонения в более “мягкую” сторону обуславливают появление гранул с  $P_i > P_{\text{ср}}$ , количество и размер дефектов в которых минимальны; и, наоборот, незначительные изменения в форме и размере гранул, времени их нахождения в коагулянте, температуре сушки и т. п. могут существенно снизить  $P_i$ . Эффект “чуткого реагирования” особопрочных материалов на незначительные изменения внешних условий описан в [60]. В связи с этим разброс значений прочности в высокопрочных образцах так же сложно снизить, как и в низкопрочных, хотя причины появления низкопрочных гранул различны.

Мы исследовали дефектность гранул с использованием рентгеноспектрального микроанализа [61 - 63]. К дефектам в гранулах можно отнести внутренние полости и трещины. Дефектна и получающаяся мозаичная структура, когда гранула состоит из групп отдельных, слабо связанных между собой, фрагментов. Величина дефектов и их размещение по глубине гранулы существенно отражаются на ее прочности.

Во многих исследованиях рассматривается связь прочности с пористой структурой ( $< 10^3$  нм) и упругими внутренними напряжениями, возникающими в процессе развития (формирования) структуры носителей и катализаторов [45, 64], с учетом взаимной компоновки частиц, образующих каркас структуры, и характера контактов между частицами [65]. Значительно меньше работ посвящено связи прочности с макродефектами (порами  $> 10^3$  нм) в гранулированных пористых материалах. Экспериментально было обнаружено, что при сканировании образцов с низкой прочностью интенсивность излучения испытывает резкие колебания, указывающие на большое количество дефектов и микротрещин, снижающих прочность. Чем выше прочность, тем меньше амплитуда колебаний интенсивности (рис. 4.6).

В работе [61] предложено количественно связать кривые интенсивности излучения с прочностью образцов. Для этого введен параметр, характеризующий степень фрагментации образца. Очевидно, снижение прочности может иметь место, если микротрещины между фрагментами глубоки, а сами фрагменты малы. Поэтому в параметр  $B$  должно входить число частиц на единице пути сканирования  $n/L$ , а в качестве характеристики глубины дефектов может быть использована площадь, ограниченная кривой

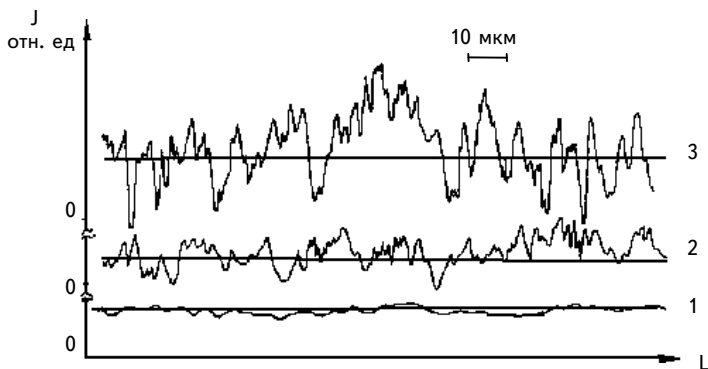


Рис. 4.6. Интенсивность  $K\alpha Al$  излучения ( $I$ ) для сферических гранул  $Al_2O_3$  с прочностью:

1 - 31 МПа; 2 - 24 МПа; 3 - 11 МПа.

интенсивности и средней линией, также отнесенная к единице пути сканирования,  $S/L$ , т. е.

$$B = K \cdot ns / L^2.$$

Коэффициент  $K$  введен для возможности сопоставления записей, сделанных с разной скоростью, с масштабом по интенсивности. В данном случае все записи произведены в одинаковых условиях при скорости записи 10 мкм на 1 см ленты, при одном и том же токе зонда  $I_3 = 40$  нА и токе поглощенных электронов  $I_n = 10$  нА. Постоянство тока  $I_n$  указывает на отсутствие ощутимого влияния локального заряда на образцах.

Сопоставление полученных значений параметра  $B_{ст}$  и прочности  $P_{ст}$  образцов приведено на рис. 4.7. Среднее значение прочности для образца может значительно отличаться от индивидуальных значений прочности для отдельных гранул, в то время как микрозондовые результаты характеризуют эти индивидуальные свойства. В данном случае параметр  $B$  был получен как среднее значение из 2 - 5 записей.

Поскольку параметр фрагментарности  $B$  характеризует макродефекты в структуре гранулы, интересно проследить, как связаны прочность и дефектность (параметр  $B$ ) - их усредненные значения - со значениями этих величин, полученными для конкретных гранул. Для этого измеряли  $B_i^{эксп}$  на осколке гранулы, образуящемся после измерения ее прочности ( $P_i$ ) на приборе МП-9С.

Из табл. 4.6 видно, что для низкопрочного образца 1 значения  $V_1^{\text{экс}}$  (осколки гранул) существенно меньше значений  $V_{\text{ст}}$ , определенных на целых гранулах. При этом разброс  $V_1^{\text{экс}}$  достаточно велик.

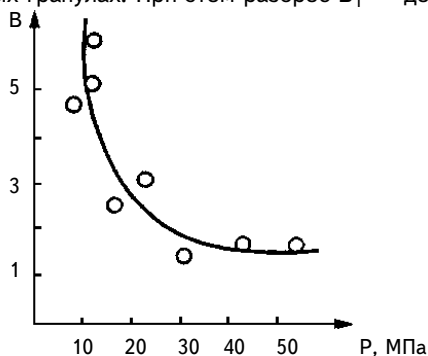


Рис. 4.7. Параметр фрагментации (V) в зависимости от механической прочности гранул

Это свидетельствует о том, что прочность материала фрагментов существенно выше прочности гранул в целом. При отсутствии в гранулах большого количества дефектов (супермакропор) их прочность приближалась бы к значениям, определенным по кривой  $V_{\text{ст}} - P_{\text{ст}}$  при соответствующем  $V_1^{\text{экс}}$ . Определенные этим методом значения теоретической возможной прочности ( $P_t$ ) также приведены в табл. 4.6. Для образца 1  $P_t > P_i$ , в то время как для высокопрочного образца 2  $P_i \approx P_t$ . Следует отметить, что для образца 2 разброс  $V_1^{\text{экс}}$  невелик, в то время как значения  $P_i$  различаются почти в 2 раза. Это является дополнительным подтверждением сильного изменения механических показателей высокопрочных материалов при появлении незначительной разупорядоченности в структуре. Данные табл. 4.6 свидетельствуют о том, что дефектность гранул образца 1 снижает среднее значение прочности всей партии с возможного  $P_{\text{ср}}^{\text{теор}} = 21$  МПа до реального  $P_{\text{ср}} = 11$  МПа. В то же время для высокопрочного образца 2  $P_{\text{ср}}^{\text{теор}} \approx P_{\text{ср}}$ . Следовательно, материал фрагментов образца 1 может обеспечить более высокую прочность гранул при снижении количества и размеров дефектов.

Т а б л и ц а 4.6

Экспериментальные и стандартные значения коэффициента фрагментарности для образцов 1 ( $P_{\text{ср}} = 11$  МПа) и 2 ( $P_{\text{ср}} = 33$  МПа).

| Образец 1                            |                    |                 |             | Образец 2                            |                    |                 |             |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------|-------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------|-------------|
| $P_i$ , МПа                          | $V_1^{\text{экс}}$ | $V_{\text{ст}}$ | $P_t$ , Мпа | $P_i$ , МПа                          | $V_1^{\text{экс}}$ | $V_{\text{ст}}$ | $P_t$ , МПа |
| 3,7                                  | 4,15               | > 5             | 12,0        | 24,8                                 | 2,25               | 2,10            | 24,0        |
| 8,0                                  | 2,18               | > 5             | 24,0        | 33,8                                 | 1,43               | 1,40            | 34,0        |
| 15,8                                 | 1,04               | 3,20            | 31,0        | 43,1                                 | 1,10               | 1,10            | 45,0        |
| $(P_{\text{ср}}^{\text{теор}} = 21)$ |                    |                 |             | $(P_{\text{ср}}^{\text{теор}} = 21)$ |                    |                 |             |

Таким образом, результаты показывают, что дефекты присутствуют, как в гранулах с высокой, так и в гранулах с низкой прочностью; с повышением прочности снижается только их число. При испытаниях на раздавливание неоднородного пористого материала разрушение идет по наиболее слабому участку. Количество и размер таких участков определяют прочность всей гранулы, в то время, как прочность отдельных ее элементов существенно выше. Для гранул с  $P_{cp} > 25$  МПа прочность фрагментов примерно одинакова и близка к прочности самой гранулы.

Следовательно, важной задачей при синтезе сферических гранул является проблема уменьшения их дефектности. Рассмотрим далее, как влияют условия углеводородно-аммиачного формования на дефектность и механическую прочность сферического оксида алюминия.

#### 4.1.2. Влияние условий формования на прочность

Если вид исходного гидроксида алюминия и его способность дезагрегироваться при действии кислоты определяют удельную поверхность, пористую структуру и, в силу этого, прочность гранул  $Al_2O_3$ , то такие стадии рассматриваемого процесса, как формообразование в углеводородной жидкости и твердение получившейся гранулы в растворе коагулянта, особенно сильно влияют на дефектность формы и появление внутренних неоднородностей, напряжений и прочих факторов, также определяющих прочность гранулы.

При формовании жидкостным методом гранула становится твердой за счет происходящего под действием коагулянта процесса структурообразования, который может пройти полностью при равномерном проникновении вещества-коагулянта вглубь гранулы или частично в случае твердения гранулы только с наружной поверхности. Подобные “корочковые” гранулы при высушивании и прокаливании деформируются вплоть до разваливания на части или образования внутренних пустот (крупных дефектов).

Для приготовления высокопрочных гранул  $Al_2O_3$  необходимо добиться полного взаимодействия ПМ с коагулянтом и обеспечить тем самым однородность гранул по химическому составу.

Как показано в [39 - 41], полнота взаимодействия ПМ с коагулянтом (раствором  $NH_4OH$ ) зависит от его концентрации и времени нахождения гранулы в аммиаке. Там же приводятся данные по влиянию времени старения пептизированной массы, величины кислотного модуля и природы кислоты, высоты слоя углеводородной жидкости на механическую прочность, форму гранул и фракционный состав.

В этом разделе будут рассмотрены влияние концентрации  $Al_2O_3$  в ПМ, температуры ПМ и раствора аммиака на прочность гранул.

*Влияние концентрации  $Al_2O_3$ .* Исследования влияния концентрации  $Al_2O_3$  в ПМ на прочность гранул, проведенные с использованием гидроксидов алюминия с различной морфологической структурой, показали, что на прочность гранул  $Al_2O_3$  влияет не столько количество воды в формуемой массе, сколько соотношение сил капиллярного сжатия и жесткости скелета. В системах со слабой жесткостью скелета (малоокристал-лизованных или

мехактивированных ГА) капиллярные силы обеспечивают получение плотных прочных гранул  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  даже при достаточно большом количестве удаляемой воды. В противоположность этому, в системах с жестким скелетом (грубодисперсные ГА) при сушке и прокаливании сохраняется макропористость, и прочность гранул снижается.

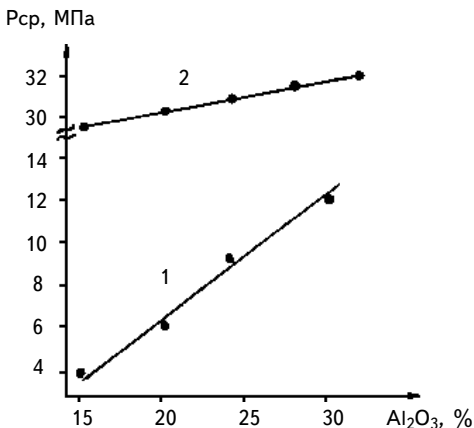


Рис. 4.8. Зависимость прочности гранул  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от концентрации безводного оксида алюминия в пластифицированной массе:

1 - образец 3 (табл. 2.2); 2 - размолотый гидроксид 3.

**Влияние температуры.** В изучаемой нами системе при взаимодействии ПМ с раствором аммиака наряду с коллоидными происходят химические и диффузионные процессы. Все они ускоряются при повышении температуры, следовательно, при этом можно ожидать изменения структурно-механических свойств гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В связи с этим представлялось целесообразным изучить влияние температуры ПМ и раствора коагулянта на характеристики оксида алюминия. Для этой цели были использованы образцы 1 и 3 (см. табл. 2.2). Приготовленные ПМ и раствор аммиака нагревались от 16 до 28°C. Интервал температур обусловлен тем, что ниже 15°C тиксотропные свойства ПМ резко ухудшаются, а повышение температуры ПМ < 28°C приводит к снижению ее вязкости. Нагрев раствора аммиака выше 28°C сопровождается довольно энергичным выделением газообразного аммиака, приводящим к дополнительному его расходу.

Как видно из рис. 4.9, повышение температуры ПМ и раствора аммиака способствует увеличению прочности гранул оксида. Наиболее значительный эффект достигается при одновременном нагреве ПМ и раствора аммиака до 23 - 28°C. Повышение механических свойств гранул при фор-

На рис. 4.8 показано влияние концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПМ на прочность гранул в зависимости от степени окристаллизованности гидроксида. Видно, что для грубодисперсного псевдобемитного гидроксида алюминия имеет место ярко выраженная зависимость прочности от концентрации ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), однако максимальное значение прочности не превышает 12,0 - 14,0 МПа. Использование плохо окристаллизованного ГА позволяет резко увеличить прочность гранул, которая практически не зависит от концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПМ.



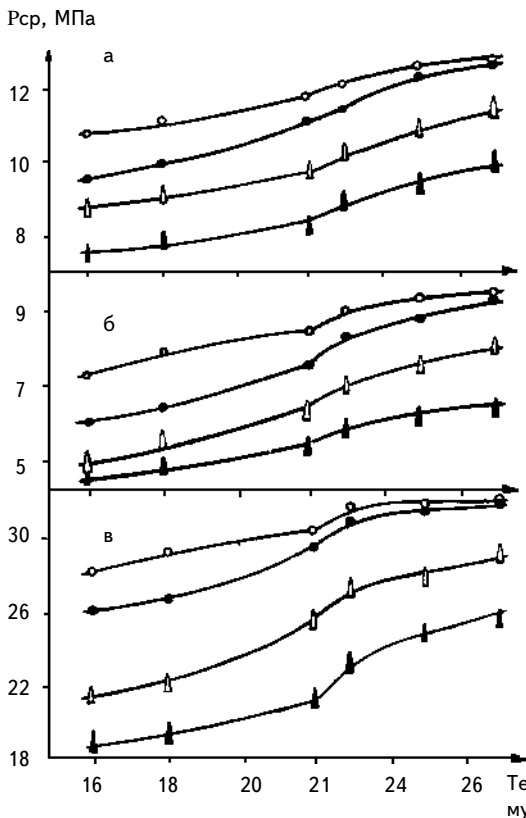


Рис. 4.9. Зависимость прочности гранул  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры формуемой массы и раствора аммиака:

а - полученные из гидроксида, содержащего 25% псевдобемита горячего осаждения; б - полученные из гидроксида, содержащего 50% псевдобемита горячего осаждения; в - размолотого гидроксида тиа (б).  
Температура  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\blacktriangle$  - 15°C;  $\square$  - 20°C;  $\bullet$  - 25°C;  $\diamond$  - 28°C.

мовании в этих условиях является следствием как снижения агрегативной устойчивости ПМ, так и уменьшения ее вязкости, что способствует ускорению диффузии коагулянта вглубь гранулы.

## 4.2. Термическая стабильность и методы ее оценки

Из низкотемпературных оксидов алюминия наиболее термически стабильным является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , поскольку переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при более высокой температуре, а наименее стабильный -  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образование корунда из которого начинается на 100 - 150°C ниже, чем для остальных низкотемпературных оксидов. Следует отметить, что полный переход в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  для всех низкотемпературных оксидов заканчивается при 1200°C

независимо от их свойств. Согласно данным [66],  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является наиболее разупорядоченной структурой, характеризующейся различием в заполнении катионом  $\text{Al}^{+3}$  вакансий кислородного каркаса. Это определяет наименьшую термическую стабильность  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : диффузия  $\text{Al}^{+3}$  из тетраэдрических вакансий в октаэдрические облегчена в силу деформированности ромбоэдрической решетки  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Известно [1, 6, 67], что в низкотемпературных оксидах алюминия  $\text{Al}^{+3}$  занимает тетра- и октаэдрические вакансии, в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - только октаэдрические. Следовательно, переход в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмооксидных системах связан с диффузией  $\text{Al}^{+3}$  в октаэдрические вакансии и сопровождается изменением решетки.

Принципиальные и технологические особенности различных способов получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводят к тому, что свойства (в частности, фазовый состав) носителей могут существенно различаться. Так псевдобемит из продукта терморазложения гиббсита может содержать примеси других кристаллических фаз (гиббсита, бемита и  $\chi$ -подобного оксида), что приводит к получению носителя, состоящего из смеси  $\gamma$ - и  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , различающихся как структурными параметрами, так и скоростью фазовых превращений. Поэтому в работе [49] исследовались свойства носителей на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с разным содержанием примесной фазы  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры обработки.

На рис. 4.10 представлена зависимость механической прочности на раздавливание от температуры прокаливания алюмооксидных систем с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходном ( $550^\circ\text{C}$ ) образце. Видно, что независимо от природы исходного оксида алюминия прочность сферических гранул при термообработке падает, достигая наименьших значений в интервале  $900 - 1100^\circ\text{C}$ . Возрастание  $P_{\text{ср}}$  наблюдается при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , когда завершается переход в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и начинается объемное спекание.

Уменьшение прочности гранул в указанном температурном интервале связано с тем, что переход в высокотемпературную модификацию типа  $\delta$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается увеличением в 2 - 3 раза размера первичных частиц и, соответственно, радиуса пор при практически неизменном объеме этих пор [67]. При этом

происходит спекание по механизму поверхностной диффузии, когда сра-

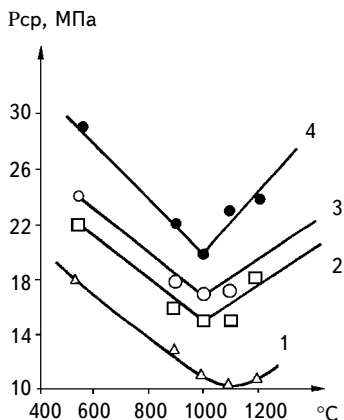


Рис. 4.10. Механическая прочность гранул ( $P_{\text{ср}}$ ) для образцов с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$ :

1 - 50%  $\chi$ - + 50%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 30%  $\chi$ - + 70%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - 20%  $\chi$ - + 80%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 - 100%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

стание частиц осуществляется без сближения их центров (без усадки и снижения пористости) [68, 69]. В результате уменьшается число контактов между частицами [50], воспринимающими механические напряжения в грануле, и, следовательно, уменьшается прочность гранулы в целом. Если же этот процесс осложняется разной скоростью фазовых превращений и различием в структурных параметрах (как это имеет место в системе  $(\gamma+\chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), то естественно ожидать более резких изменений механических свойств. Завершение полиморфных превращений с образованием  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  характеризуется возрастанием механической прочности гранул независимо от фазового состава исходного низкотемпературного оксида алюминия. Связано это с процессом объемного спекания, который имеет место при  $T \geq 1200^\circ\text{C}$ . Согласно представлениям, предложенным в [67], при этом образуется грубодисперсный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером первичных частиц  $\geq 70$  нм, прочность и площадь контакта между которыми увеличивается.

Аналогичные результаты по влиянию температуры прокаливания на прочность оксида алюминия опубликованы в [70], где обсуждаются причины сложного характера зависимости прочности гранул оксида алюминия, полученных термообработкой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В табл. 4.7 представлены характеристики оксида алюминия в зависимости от исходного фазового состава и температуры обработки. Изменение механических свойств гранул оценивалось по минимальному значению прочности  $P_{\text{мин}}$ , которое определяет запас прочности носителя (катализатора) при эксплуатации.

Как видно из табл. 4.7, с увеличением содержания  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  в исходном ( $550^\circ\text{C}$ ) оксиде алюминия уменьшается механическая прочность ( $P_{\text{мин}}$ ) гранул как в исходных образцах, так и после их прокаливания. Видно так-же, что температура образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зависит от содержания  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Т а б л и ц а 4.7

Фазовый состав и прочность гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах

| 550°C  |                        | 1000°C   |                        | 1100°C                                     |                        | 1200°C                                      |                        |
|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
| Фазовый состав   | $P_{\text{мин}}$ , МПа | Фазовый состав   | $P_{\text{мин}}$ , МПа | Фазовый состав                             | $P_{\text{мин}}$ , МПа | Фазовый состав                              | $P_{\text{мин}}$ , МПа |
| 100% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$                        | 14                     | $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$                                     | 10                     | $\delta\text{-} + \alpha\text{-}$<br>следы | 11                     | $\alpha\text{-}$<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ | 12                     |
| 25% $\chi\text{-}$ +<br>75% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 12                     | $\delta\text{-} + \kappa\text{-} + 10\%$<br>$\alpha\text{-}$ следы | 9,5                    | $\alpha\text{-} +$<br>70% $\delta\text{-}$ | 8,5                    | "-"   | 9,5                    |
| 50% $\chi\text{-}$ +<br>50% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 10                     | $\delta\text{-} + \kappa\text{-} +$<br>30% $\alpha\text{-}$ следы  | 7,9                    | $\alpha\text{-} + \delta\text{-}$<br>следы | 6,1                    | "-"   | 6,8                    |
| 75% $\chi\text{-}$ +<br>25% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 4,0                    | $\delta\text{-} + \kappa\text{-} +$<br>60% $\alpha\text{-}$ следы  | 2,0                    | $\alpha\text{-} + \delta\text{-}$<br>следы | 1,5                    | "-"   | 2,5                    |
| 100% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$                          | —                      | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \kappa\text{-}$<br>следы           | —                      | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$             | —                      | "-"   | —                      |

Уменьшение прочности гранул с увеличением содержания  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$  связано с изменением пористой структуры образцов. Так, высокопрочный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $P_{\text{мин}} \geq 10$  МПа) имеет суммарный объем,  $V_{\Sigma} \approx 0,30 - 0,40$   $\text{см}^3/\text{г}$ , поры радиусом более 10 нм отсутствуют. По мере увеличения доли  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образцах растет объем пор с радиусом более 10 нм, что приводит к уменьшению прочности гранул. На рис. 4.11 представлены типичные интегральные порограммы для оксида алюминия с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

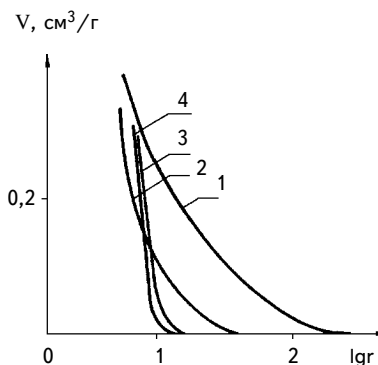


Рис. 4.11. Пористая структура образцов с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$ :

1 - 50%  $\chi$ - + 50%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 30%  $\chi$ - + 70%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - 20%  $\chi$ - + 80%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 - 100%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Уменьшение прочности гранул при термообработке в зависимости от содержания  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. табл. 4.7) объясняется тем, что в многофазной системе при перестройке структуры увеличиваются внутренние напряжения, дополнительными источниками этих напряжений могут быть области, различающиеся скоростью фазовых превращений и по структурным параметрам, и спекание первичных частиц в этом случае протекает с разной скоростью. Следовательно, фазовая неоднородность в низкотемпературном оксиде алюминия является одной из причин, обуславливающих снижение прочности, износостойкости и термической стабильности при возможных (локальных) повышениях температуры при эксплуатации катализаторов, например, в КГТ.

Для характеристики алюмооксидных носителей с точки зрения их стабильности нами введено понятие термомеханической стабильности (ТМС), оцениваемой по соотношению прочности ( $P_{\text{мин}}$ ) для гранул, прокаленных при заданной температуре,  $T$ , к  $P_{\text{мин}}$  при  $550^\circ\text{C}$ :

$$\text{ТМС} = P_{\text{мин}}^T / P_{\text{мин}}^{550} \quad (1)$$

Как было сказано выше, для успешной эксплуатации сферических катализаторов КГТ минимальное значение прочности гранул должно быть не менее 7 МПа. Следовательно,

$$\text{ТМС} = \frac{P_{\text{мин}}^T}{7} \geq 1 \quad (2)$$

На рис. 4.12 представлена зависимость термомеханической стабильности образцов с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры прокаливания. Видно, что наиболее термически и механически стабильным является  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Учитывая полученные данные по изменению прочности гранул при термообработке алюмооксидных образцов с различным фазовым составом (см. рис. 4.11, 4.12, табл. 4.7), для определения ТМС была выбрана температура 1100°C, при которой потеря прочности гранул максимальна. Тогда уравнения (1 и 2) преобразуются:

$$\text{ТМС} = \frac{P_{\text{мин}}^{1100}}{P_{\text{мин}}^{550}} = \frac{P_{\text{мин}}^{1100}}{7} \geq 1 \quad (3)$$

На рис. 4.13 представлена зависимость  $P_{\text{мин}}$  и ТМС, рассчитанной по уравнению (3), от содержания  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных (550°C) алюмооксидных образцах. Видно, что оксид алюминия с содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 35\%$  в исходном образце обладает низкой термомеханической стабильностью.

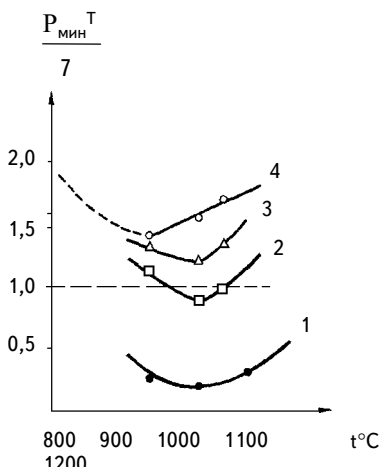


Рис. 4.12. Зависимость ТМС ( $P_{\text{мин}}^T/7$ ) от температуры прокаливания для образцов с различным содержанием  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 550°C:

1 - 75%  $\chi$ - +  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 50%  $\chi$ - +  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
3 - 25%  $\chi$ - +  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 - 100%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

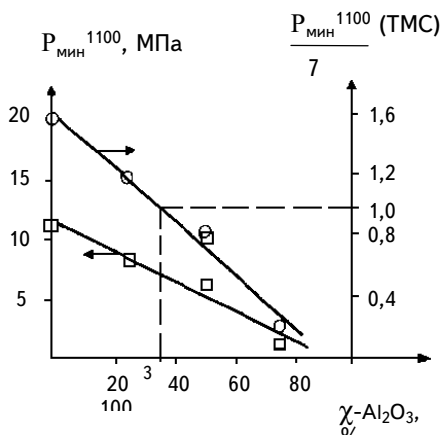


Рис. 4.13. Зависимость значения  $P_{\text{мин}}$  для образцов, прокаленных при 1100°C, и значения ТМС от содержания  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 550°C

Использование изначально механически более прочных гранул носителя продлевает срок эксплуатации катализатора и определяет в целом экономические характеристики процессов, в которых они используются, например в процессах, проводимых в КГТ. Расширение областей использования КГТ и необходимость разработки новых процессов требуют, в частности, и создания носителей на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с прочностью на раздавливание  $> 30$  МПа. Таким образом, проблема совершенствования носителей не теряет своей актуальности, и далее будут рассмотрены результаты исследований по повышению механической прочности и термической стабильности алюмооксидных носителей за счет химического модифицирования.

### 4.3. Основные методы регулирования пористой структуры

Методы формирования и регулирования текстуры дисперсных систем, к числу которых относятся алюмооксидные соединения, можно отнести к отдельному научному направлению. В этом направлении можно выделить следующие основные разделы исследований:

- физико-химические закономерности формирования;
- развитие модельных представлений о текстуре;
- обоснование и развитие методов регулирования пористой структуры.

Следует отметить, что общие основы формирования текстуры высокодисперсных систем в полном объеме еще не сформулированы. Трудности обобщения закономерностей формирования реальной текстуры носителей и катализаторов обусловлены сложностью и многообразием типов и индивидуальных особенностей конкретных систем. Тем не менее, известны подробные обзоры, [2], книги [71], диссертации [72], посвященные изучению формирования реальной текстуры носителей и катализаторов и закономерностям генезиса высокодисперсных систем. Обобщив известные и полученные нами данные, можно выделить основные факторы, влияющие на формирование пористой структуры носителей и адсорбентов, в том числе на основе оксида алюминия.

1. Условия получения (осаждения) гидроксида.
2. Условия старения и сушки гидроксида.
3. Условия грануляции (формования).
4. Условия термообработки.

Следует отметить, что указанные факторы в настоящей работе рассматриваются только применительно к псевдобемитному гидроксиду и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как отмечается в многочисленных исследованиях [21, 73 - 79] и в гл. 2, при осаждении псевдобемитного гидроксида алюминия в зависимости от pH и температуры осаждения, природы осадителя, а также от метода осаждения и формования изменяется морфологическая структура, характер упаковки первичных частиц, а следовательно, и пористая структура гидроксида.

Условия старения (время, pH, температура), и вид интермицеллярной жидкости, также определяют характер уплотнения (усадки) гелей, а следовательно, их пористую структуру [2, 80, 81]. Так, в [2] показано, что замещение межслоевой воды на метанол перед сушкой приводит к потере поверхностного натяжения, что препятствует сжатию скелета и, как следствие, сохранению размера кристаллов и, следовательно, пор между ними. С другой стороны, добавление выгорающих порообразующих добавок в зависимости от их вида (кетоны, эфиры, водорастворимые полимеры, крахмал и т. д.) и их количества позволяет регулировать объем пор (например, от 0,3 до 1,0 см<sup>3</sup>/г) и распределение пор по размерам [81 - 83]. В [82] показано, что добавление меламина приводит к увеличению доли пор с радиусом > 100Å, сохраняющейся после спекания при 1250°C. В обзоре [83] автор, обобщив известные результаты, делает вывод о том, что для регулирования пористой структуры в алюмооксидных системах, необходимо учитывать такие важные факторы, как метод приготовления и тип гидроксида, использование выгорающих добавок, условия и методы формования.

Следует отметить, что условия сушки и термообработки влияют на пористую структуру оксида алюминия. В [84] достаточно подробно рассмотрены стадии дегидратации и формирования пористой структуры бемита и псевдобемита вплоть до 1050°C, в работах [85 - 87] - вопрос формирования и изменения пористой структуры в процессе термообработки. Однако в данном разделе проблема регулирования пористой структуры обсуждается только для низкотемпературных оксидов алюминия с точки зрения влияния на пористую структуру таких параметров, как условия и методы гранулирования, и невыгорающих и выгорающих добавок на характер упаковки вторичных агрегатов в  $\gamma$ -оксиде алюминия и на его пористую структуру.

В [88] подробно рассматривается как давление прессования влияет на пористую структуру гранулированного материала. Так, сжатые в поровом пространстве воздух или жидкость при приложенном давлении воздействует на стенки пор, что, в зависимости от условий, приводит к утоньшению или разрушению стенок. Это, в свою очередь, может изменить показатели пористой структуры и механическую прочность. На зависимость величины удельной поверхности, а следовательно, и пористой структуры гидрогеля алюминия от давления при автоклавировании указывается также в [89]: при получении алюмогеля из  $AlCl_3$  и использовании автоклава на стадии удаления растворителя, с увеличением давления (от 6,7 до 8,2 МПа)  $S_{уд}$  уменьшается более, чем в 3 раза (с 521 до 156 м<sup>2</sup>/г).

С другой стороны, вводя в гидроксид перед формированием порошки невыгорающих материалов, имеющих уже сформированную структуру и жесткий каркас, можно тем самым уменьшить воздействие давления прессования и усадку гидроксида при термообработке. При этом решающую роль имеет соотношение между гидроксидом и вводимым порошком, поскольку, как показано в [90, 91], характер упаковки в смеси частиц различного размера зависит от их количественного соотношения и соотношения размеров этих частиц. Меняя эти параметры, можно изменять объем порового пространства и, соответственно, распределение пор по размерам и механиче-

скую прочность (в случае гранулированных материалов). Так, в [92] показано, что используя для таблетирования порошки трех типов (по размеру):

- тонкодисперсные (40 - 80 меш);
- грубодисперсные (7 - 22 меш);
- и среднего размера (22 - 40 меш),

можно достичь максимальной прочности таблеток при соотношении грубо- и тонкодисперсной фракции 65/25. В [92] отмечается, что использование грубодисперсных исходных порошков увеличивает долю макропор и прочность гранулированного оксида алюминия, а при широком распределении размера исходных частиц повышается сопротивление к разрушению гранул.

С учетом рассмотренных выше результатов, полученных разными исследователями, в данной работе изучалось влияние выгорающих добавок (на примере крахмала), и добавок различных алюмооксидных порошков на пористую структуру сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В табл. 4.8 представлены характеристики сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от количества введенного (в пластифицированную массу перед формованием) порошка ПТ. Видно, что увеличение добавки порошка ПТ (размер фракции 50 - 100 мкм) приводит к увеличению преобладающего размера пор, появлению пор с радиусом  $> 100\text{\AA}$  и, соответственно, уменьшению механической прочности гранул.

Как уже отмечалось, условия термообработки влияют на пористую структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В нашей работе исследовалась пористая структура  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания невыгорающей добавки (на примере ПТ) и от условий термообработки при конечной температуре, не превышающей  $750^\circ\text{C}$ . Выбор этой температуры обусловлен известными результатами [1], и полученными в [6] данными, о температурах полиморфных превращений в алюмооксидных системах. В этих работах показано, что до  $800^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  не претерпевает фазовых переходов.

Т а б л и ц а 4.8

Структурно-механические свойства сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием ПТ

| Образец | Количество ПТ<br>(по $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), вес. % | Показатели пористой структуры         |                         |  | $S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ | $P_{ср}$ , МПа |
|---------|--|---------------------------------------|-------------------------|--|----------------------------------|----------------|
|         |  | $V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | $r_{эф}$ , $\text{\AA}$ | $V_{r>100\text{\AA}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ |                                  |                |
| 1       | 0  | 0,42                                  | 45                      | 0,01   | 205                              | 26,0           |
| 2       | 30   | 0,46                                  | 49                      | 0,10   | 220                              | 18,5           |
| 3       | 40   | 0,48                                  | 60                      | 0,12   | 230                              | 15,0           |
| 4       | 60   | 0,52                                  | 65                      | 0,21   | 210                              | 6,9            |



Условия термообработки при 750°C варьировались следующим образом:

а) прокаливание в токе воздуха ( $V \sim 1000/\text{час}^{-1}$ ), скорость подъема температуры 100°/час (от комнатной температуры), время выдержки при 750°C - 8 часов.

б) прокаливание без тока воздуха в течение 8 часов при 750°C. При этом образец помещается в уже нагретую до заданной температуры печь.

В табл. 4.9 представлены полученные результаты. Видно, что прокаливание при более высокой температуре, не сопровождающееся изменением фазового состава, приводит к спеканию тонких пор, в результате чего увеличивается  $V_{\Sigma}$ . При этом  $r_{\text{эф}}$  также возрастает (ср. данные табл. 4.8 и 4.9). Резкий перепад температур (от комнатной до 750°C, режим б) в большей степени сказывается на механической прочности, уменьшение которой обусловлено образованием новых или ростом имеющихся в гранулах микротрещин или дефектов (увеличивается объем пор с радиусом  $> 100\text{\AA}$ ).

При использовании в качестве порообразующей добавки порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (размер частиц  $\sim 3$  мкм) можно регулировать пористую структуру низкотемпературного оксида алюминия. На рис. 4.14 представлено характерное распределение пор по размерам для образцов, прокаленных при 550°C, в зависимости от содержания порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , введенного в пластифицированную массу. С увеличением содержания порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\gamma$ -оксиде увеличивается размер пор и количество крупных пор. Снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 4.15), показывают, как меняется характер упаковки вторичных агрегатов в зависимости от количества добавляемого в массу перед формованием порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Т а б л и ц а 4.9

Влияние условий термообработки на пористую структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Образец*       | Показатели пористой структуры     |              |  | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $P_{ср}$ , МПа |
|----------------|-----------------------------------|--------------|--|------------------------------|----------------|
|                | $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г | $r_{эф}$ , Å | $V_{r>100\text{\AA}}$ , см <sup>3</sup> /г |                              |                |
| <b>Режим а</b> |                                   |              |  |                              |                |
| 1              | 0,51                              | 75           | 0,015                                      | 160                          | 25,0           |
| 2              | 0,56                              | 75           | 0,150                                      | 150                          | 17,0           |
| 3              | 0,56                              | 80           | 0,170                                      | 150                          | 11,5           |
| 4              | 0,61                              | 80           | 0,270                                      | 140                          | 4,8            |
| <b>Режим б</b> |                                   |              |  |                              |                |
| 1              | 0,50                              | 78           | 0,019                                      | 140                          | 22,0           |
| 2              | 0,58                              | 80           | 0,180                                      | 145                          | 15,0           |
| 3              | 0,58                              | 80           | 0,200                                      | 145                          | 10,5           |
| 4              | 0,60                              | 80           | 0,280                                      | 130                          | 4,3            |

\* Номера образцов соответствуют их номерам в табл. 4.8.

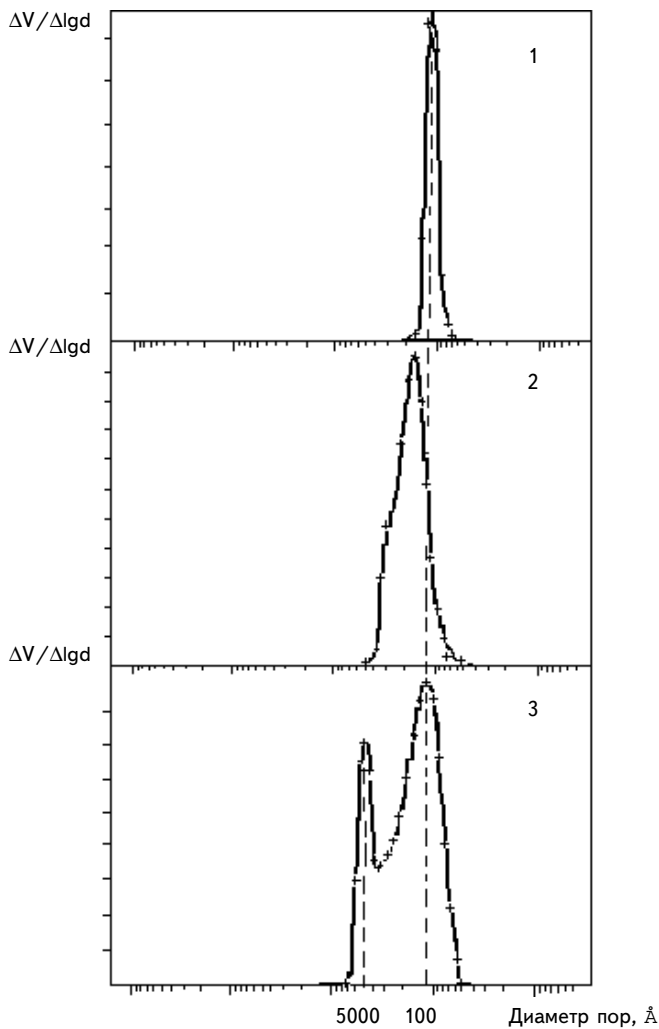


Рис. 4.14. Дифференциальное распределение пор по размерам для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $550^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в пластифицированной массе:

1 - без  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 33 вес. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - 59 вес. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

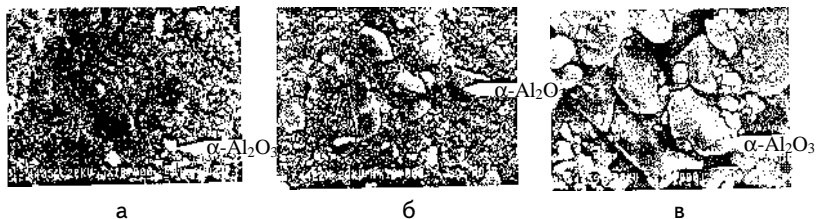


Рис. 4.15. Характер упаковки вторичных агрегатов оксида алюминия (1200°С) в зависимости от содержания порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в пластифицированной массе:

а - 16%; б - 44%; в - 81%.

Применение выгорающих добавок также позволяет изменить структурно-механические свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На примере крахмала, использованного в качестве выгорающей добавки, в табл. 4.10 представлены свойства сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Как видно, полученные результаты согласуются с известными литературными данными и общими принципами регулирования пористой структуры.

Таким образом, обсуждаемые в этой главе известные и полученные в наших работах результаты позволяют составить достаточно полную картину управления свойствами оксида алюминия, в том числе гранулированного. На рис. 4.16 схематически представлены основные принципы регулирования свойств  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Что касается сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , применяемого в качестве носителя для катализаторов, работающих в движущемся или кипящем слое, то наши результаты показывают следующее. С учетом всех известных факторов и используя предложенные нами подходы, мы можем регулировать основные физико-химические и структурно-механические свойства оксида алюминия и получать носители с заданными свойствами. Так, созданы носители с максимально высокими показателями по термической стабильности и механической прочности.

Т а б л и ц а 4.10

Свойства сферического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного с использованием выгорающих добавок

| Образец | Содержание крахмала, вес. % | $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г | $D_{\text{эф}}$ , мкм | $V_{D_{\text{эф}}}$ , см <sup>3</sup> /г | $D_2$ , мкм ( $V_{D_{\text{эф}}}$ ) | $\Delta$ , г/см <sup>3</sup> | $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г | $P_{\text{ср}}$ , МПа |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 1       | —                           | 0,55                              | 100                   | 0,35                                     | ~ 0,60                              | 0,60                         | 260                                 | 15                    |
| 2       | 30                          | 0,62                              | 120                   | 0,48                                     | > 1000                              | 0,54                         | 255                                 | 10                    |
| 3       | 40                          | 1,12                              | 120                   | 0,20                                     | > 1000                              | 0,52                         | 180                                 | 8                     |
| 4       | 50                          | 1,19                              | > 1000                | 0,10                                     | > 10000                             | 0,42                         | 160                                 | 5                     |

## НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

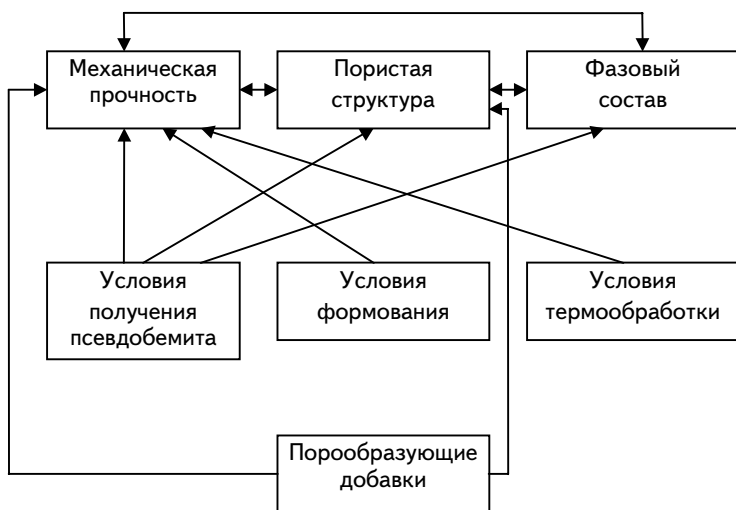


Рис. 4.16. Схема регулирования основных свойств в алюмооксидных системах

Однако проблема совершенствования таких носителей не теряет своей актуальности, поскольку высокотемпературные процессы, например, окисление метана, процессы дожигания отходящих газов и т. д., предъявляют все более жесткие требования к носителям и катализаторам. Для решения этих задач требуется новый подход к проблеме регулирования свойств носителей и катализаторов. Таким подходом является химическое модифицирование оксида/гидроксида алюминия добавками различных элементов, позволяющее значительно изменять свойства конечного продукта.

## Глава 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК МЕТОД РЕГУЛИРОВАНИЯ ЕГО ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

Эффективный путь замедления полиморфных превращений и спекания оксида алюминия - химическое модифицирование путем введения различных добавок с целью стабилизации дисперсной структуры  $Al_2O_3$ . Такие добавки относятся к стабилизаторам. Это соединения редкоземельных элементов,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ . Вещества, которые при введении их в оксид алюминия, наоборот, ускоряют спекание и фазовые превращения, называют минерализаторами. Так, многие каталитически активные оксиды, например, меди [93, 94], марганца [95 - 97], молибдена и ванадия [98, 99], фтористые и хлористые соединения [100, 101] снижают температуру перехода в  $\alpha-Al_2O_3$  примерно на  $100^\circ C$ .

Действие тех или иных соединений во многом зависит от свойств исходных алюмооксидных систем и методов введения добавок, их количества, условий термообработки и т. д. Все эти факторы определяют механизм взаимодействия вводимых элементов с оксидом алюминия и, следовательно, направленность и эффективность их влияния на свойства  $Al_2O_3$ .

Нами выполнены систематические исследования по установлению механизма взаимодействия катионов Mg, Ca, La, Ce, Si, а также их комбинаций: Mg-La, Mg-Ce, La-Si с оксидом алюминия и влиянию этих добавок на его свойства.

### 5.1. Системы La/ $Al_2O_3$ , Ce/ $Al_2O_3$ , Si/ $Al_2O_3$

Наиболее широко применяемыми стабилизирующими добавками являются соединения иттрия [102, 103],  $SiO_2$  [104 - 111],  $B_2O_3$  [112 - 116], редкоземельных элементов [117 - 127] и лантана [117, 128]. В цитируемых работах было исследовано воздействие добавок на свойства  $Al_2O_3$  в широком интервале концентраций стабилизирующего элемента (0,5 - 20 вес. %) при изменении химического состава вводимого соединения (соль, гидроксид, оксид), способа введения и условий последующей термообработки. Противоречивость данных об эффективности той или иной добавки и влиянии ее содержания на фазовые превращения в оксиде алюминия не позволяет достаточно полно описать механизм стабилизирующего действия модификаторов. Общей точкой зрения является представление об образовании, например, лантаном смешанной поверхностной фазы, защищающей нижележащие слои оксида алюминия от трансформации. Ряд исследователей

считает, что такой фазой является  $\text{LaAlO}_3$  [128], другие -  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ -алюминат лантана) [117].

В своих работах мы исследовали роль лантана и церия в увеличении термической стабильности оксида алюминия в зависимости от метода их введения, типа оксида алюминия и количества вводимого модификатора. Рентгенографические исследования показали [129], что метод введения лантана существенно влияет на стабилизацию переходных форм оксида алюминия. Так, введение азотнокислой соли лантана методом пропитки оксида алюминия более эффективно в сравнении с методом введения соли лантана в гранулы гидроксида алюминия. Влияние лантана при одинаковом способе введения определяется природой оксида алюминия: использовался  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный из псевдобемитного гидроксида, синтезированного по традиционной технологии (серия I) и из ПТ (серия II). Эффект стабилизации наиболее выражен для оксида алюминия, полученного из ПТ. Это связано с более сильным взаимодействием лантана с оксидом алюминия, в котором, как уже обсуждалось, в силу особенностей его получения наряду с  $\gamma$ - присутствует  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом с вводимым ионом взаимодействует не только  $\gamma$ -, но  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , более разупорядоченная и дефектная структура. Для каждого способа приготовления существует оптимальное количество вводимого лантана, при котором подавляются фазовые превращения в носителе. Анализ роли алюмооксидных соединений лантана в изменении термической стабильности оксида алюминия, проведенный в работе, показал, что стабилизирующий эффект лантана, вероятно, связан с образованием рентгеноаморфных соединений модификатора с промежуточными формами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  типа твердых растворов.

В отличие от  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  системы способ введения церия не влияет на термостабильность оксида алюминия, которая максимальна при введении малых количеств  $\text{CeO}_2$  и только часть введенной добавки взаимодействует с оксидом алюминия, как показано в [130].

Изменение удельной поверхности при термообработке модифицированных лантаном и церием образцов относительно чистого оксида алюминия представлено на рис. 5.1, здесь же даны абсолютные значения  $S_{\text{уд}}$  для немодифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Значительное снижение  $S_{\text{уд}}$  для “чистого”  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . Эффект стабилизации удельной поверхности модифицированных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наиболее сильно проявляется в области температур 900 - 1200°. Так, при 1100°C удельная поверхность модифицированных лантаном образцов (в зависимости от способа приготовления исходного оксида алюминия и количества введенной добавки) в 3 - 6 раз превышает  $S_{\text{уд}}$  “чистого” оксида алюминия. При этом эффект стабилизации удельной поверхности наиболее выражен для образцов серии II, приготовленных из ПТ (п/бе-ПТ) при содержании 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Это подтверждается данными РФА о более сильном взаимодействии вводимого катиона с носителем с образованием твердого раствора со структурой соответствующей формы оксида алюминия.

Удельная поверхность образцов, модифицированных церием, независимо от способа приготовления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области температур 900 - 1200°C превышает  $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  только в 1,2 - 2 раза. Из рисунков видно, что лантан в

большей степени (по сравнению с церием) оказывает стабилизирующее действие на удельную поверхность оксида алюминия.

Следует отметить, что при температурах 1200°C в системе  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  эффект стабилизации  $S_{уд}$  с ростом содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  более выражен, чем для системы  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это связано с присутствием в системе  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  гексаалюмината лантана,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержание которого увеличивается с ростом концентрации  $\text{La}_2\text{O}_3$  и который, как известно [117], имеет слоистую структуру, сохраняющую при высоких температурах высокую поверхность. В системе  $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , как показано в [130], гексаалюминаты церия не обнаружены, а  $\text{CeO}_2$  или соединения  $\text{Ce}^{+3}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , видимо, более грубодисперсны и поэтому имеют достаточно низкие значения  $S_{уд}$ .

Для изучения поведения систем  $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при длительном воздействии высоких температур нами было проведено исследование изменения  $S_{уд}$  образцов с оптимальным содержанием добавки (2%  $\text{La}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{CeO}_2$ ) при длительной термообработке при 1000°C (рис. 5.2). Для всех об-

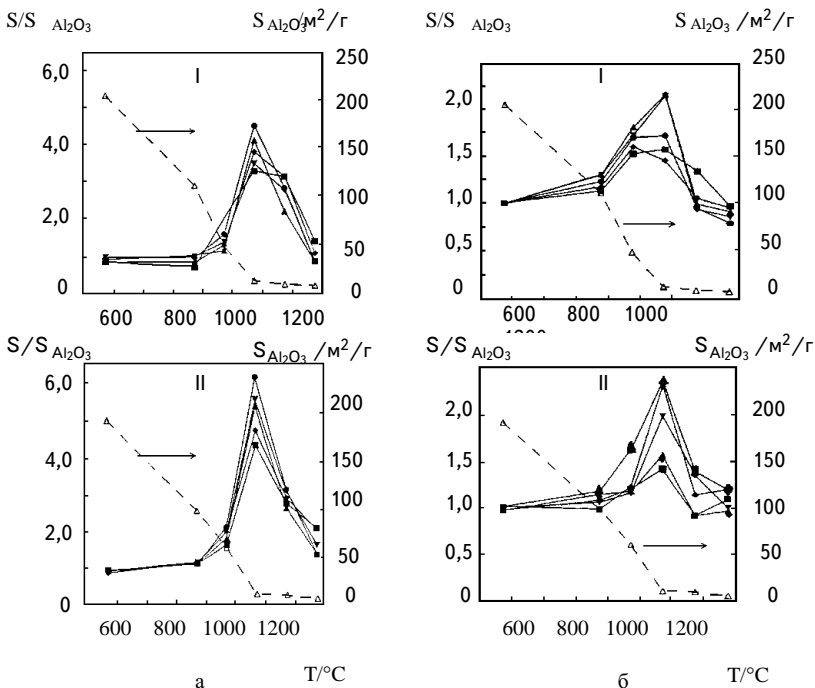


Рис. 5.1. Изменение удельной поверхности модифицированных лантаном (а) и церием (б) образцов оксида алюминия относительно "чистого"  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S/S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) в зависимости от температуры прокаливания для серий I и II:

● - 12%; ▲ - 10%; ◆ - 8%; ▼ - 5%; ■ - 2%; Δ -  $S_{уд}$  для "чистого"  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

разцов наиболее резкое изменение  $S_{уд}$  наблюдается в первые 5 часов прокаливания. Увеличение времени термообработки приводит к дальнейшему, но не столь резкому снижению удельной поверхности чистого оксида алюминия, а для образца, полученного из ПТ и содержащего лантан, удельная поверхность практически не меняется. Как видно, после 30 часов термообработки этот же оксид имеет наибольшую удельную поверхность.

Длительная термообработка образцов, содержащих церий, показала, что после 30 часов прокаливания при  $1000^{\circ}\text{C}$  эффект стабилизации поверхности не зависит от способа получения исходного оксида алюминия. Наблюдаемые изменения  $S_{уд}$  образцов при длительном прокаливании связаны с изменением фазового состава, что подробно обсуждается в работе [131]. Важно также отметить, что в ходе длительной термообработки (при  $1000^{\circ}\text{C}$ ) снижение прочности модифицированных образцов не наблюдалось, что свидетельствует об их механической стабильности. Так, для лантано-содержащих образцов серий I и II прочность гранул после 30 часов термообработки при  $1000^{\circ}\text{C}$  составляла 58,5 и 33 МПа соответственно, а для церийсодержащих образцов 54 и 30 МПа.

Таким образом, модифицирование оксида алюминия ионами лантана и церия позволяет получать алюмооксидные носители, устойчивые к воздействию высоких температур.

Известно, что кремний, введенный в оксид алюминия, также существенно увеличивает термическую стабильность носителей [103 - 111, 132]. Следует отметить, что результаты, полученные разными авторами [105 - 111, 132 - 136] при изучении влияния  $\text{SiO}_2$  на термическую стабильность оксидов алюминия, в большинстве своем хорошо согласуются, несмотря на то, что в указанных работах использовались различные способы введения этой добавки и различные типы кремнийсодержащих соединений. Так, по [105, 106, 134]  $\text{SiO}_2$  вводится путем смешения алюмо- и кремнезелей с последующим получением гелей, их сушкой и прокаливанием, а по [111] - смешением суспензии гидроксида алюминия с кремнезелем;

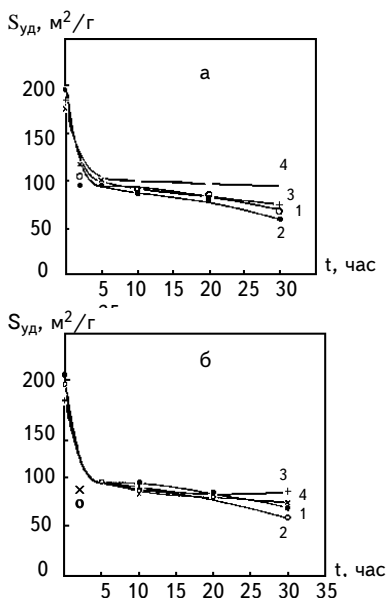


Рис. 5.2. Влияние времени термообработки при  $1000^{\circ}\text{C}$  на изменение удельной поверхности образцов оксида алюминия модифицированных 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (а) и 2%  $\text{CeO}_2$  (б):

1, 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (серии I, II); 3, 4 -  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (серии I, II).



согласно [108, 132], SiO<sub>2</sub> вводится в оксиды алюминия путем их пропитки кремнийорганическими соединениями, а по [110] - путем выдерживания подложек из оксидов алюминия в суспензиях, содержащих соединения кремния.

Т а б л и ц а 5.1

Влияние добавок SiO<sub>2</sub> на свойства сферического оксида алюминия  
(диаметр гранул 2 - 3 мм)

| Обра-<br>зец           | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г | P <sub>ав</sub> , МПа | V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г | Фазовый состав  |
|------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---|
| <b>550°, 4 часа</b>    |  |                                      |                       |                                     |   |
| 1                      | 0  | 240                                  | 19                    | 0,45 (r~50Å)                        | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 2                      | 2 (золь)   | 240                                  | 19                    | 0,48 (r~45Å)                        | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 3                      | 14,5 (золь)  | 240                                  | 22                    | 0,55                                | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 4                      | 33 (золь)  | 250                                  | 17                    | 0,57                                | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + аморфная фаза  |
| 5                      | 2 (крист.)   | 210                                  | 19                    | 0,38                                | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 6                      | 14,5 (крист.)  | 220                                  | 16                    | 0,56                                | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| <b>1200°С, 4 часа</b>  |  |                                      |                       |                                     |   |
| 1                      | 0  | 8,6                                  | 26                    | 0,28 (r~700Å)                       | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 2                      | 2 (золь)   | 40                                   | 29                    | 0,36 (r~150Å)                       | 40% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 |
| 3                      | 14,5(золь)   | 44                                   | 51                    | 0,30                                | 30% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 |
| 4                      | 33 (золь)  | 30                                   | 130                   | —                                   | 2% α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>+ сл. муллита |
| 5                      | 2 (крист.)   | 10                                   | 29                    | —                                   | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-SiO <sub>2</sub>                                   |
| 6                      | 14,5 (крист.)  | 12                                   | 14                    | —                                   | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-<br>кристобалит                                    |
| <b>1300°С, 2 часа</b>  |  |                                      |                       |                                     |   |
| 1                      | 0  | 6                                    | 34                    | 0,17                                | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 2                      | 2 (золь)   | 7,9                                  | 29                    | 0,18                                | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 3                      | 33 (золь)  | 6,5                                  | 135                   | —                                   | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-SiO <sub>2</sub> +<br>муллит                       |
| <b>1400° С, 2 часа</b> |  |                                      |                       |                                     |   |
| 1                      | 0  | 2,9                                  | 38                    | 0,12                                | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 2                      | 2 (золь)   | 3,0                                  | 31                    | 0,12                                | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 3                      | 33 (золь)  | 4,0                                  | 145                   | -                                   | α Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-SiO <sub>2</sub> +<br>муллит                       |

Однако, как показали наши работы [137], на термостабильность модифицированного оксидом кремния  $Al_2O_3$  существенное влияние оказывает природа модифицирующей добавки. Так, введение  $SiO_2$  в виде кремнезоля в пластифицированную массу перед формованием замедляет процесс превращения низкотемпературных форм  $Al_2O_3$  в корунд, что приводит к стабилизации удельной поверхности (табл. 5.1). При этом с увеличением содержания модификатора возрастает прочность гранул носителя после высокотемпературной обработки ( $1200^\circ C$ ), достигая 130 МПа при 33%-м содержании  $SiO_2$ . В то же время, введение окристаллизованного диоксида кремния (кристобалита) не приводит к стабилизации дисперсной структуры оксида алюминия и не влияет на процесс полиморфных превращений. Такое различие во влиянии на свойства оксида алюминия связано с тем, что только высокодисперсный  $SiO_2$  (золь) взаимодействует с  $\gamma-Al_2O_3$ , образуя уже при  $550^\circ C$  рентгеноаморфный оксид, а при  $1200^\circ C$  муллит (см. табл. 5.1). Формирование фазы взаимодействия, в которой катион  $Si^{4+}$  может занимать согласно литературным данным только тетраэдрические позиции, препятствует диффузии  $Al^{+3}$  из октаэдрических в тетраэдрические позиции, как это имеет место при перестройке структуры низкотемпературного оксида алюминия в высокотемпературные формы ( $\delta$ -,  $\theta$ -), в которых  $Al^{+3}$  занимает только тетраэдрические позиции при кубической плотнейшей упаковке кислородного каркаса. Результат этих процессов - торможение фазовых превращений в алюмокремниевой системе и, как следствие, сохранение достаточно высоких значений удельной поверхности при высоких температурах.

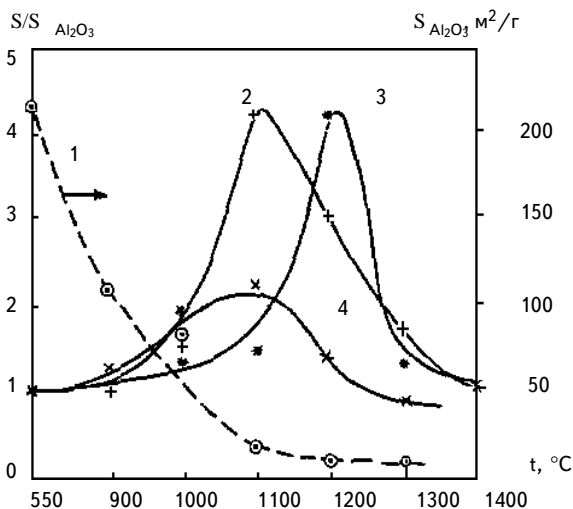


Рис. 5.3. Изменение удельной поверхности модифицированного оксида алюминия в зависимости от типа добавок и температуры:

1 -  $Al_2O_3$ ; 2 - 4%  $La_2O_3$ ; 3 - 2,5%  $SiO_2$ ; 4 - 2%  $CeO_2$ .

Сравнение эффективности действия  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на стабилизацию удельной поверхности (рис. 5.3) показало, что до  $1100^\circ\text{C}$  наилучшей добавкой является  $\text{La}_2\text{O}_3$ , а кремний наиболее эффективен при  $1200^\circ\text{C}$ . Видно, что  $S_{\text{уд}}$  оксида алюминия, содержащего 2 - 3 вес. %  $\text{SiO}_2$ , после прокаливания при  $1200^\circ\text{C}$  в 3 - 4 раза выше, чем у носителя без добавки.

## 5.2. Системы $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Исследование свойств оксида алюминия, промотированного щелочноземельными элементами, представляет особый интерес, поскольку известно, что эти добавки не только повышают термическую стабильность, но и улучшают механическую прочность носителя [138 - 153]. Увеличение механической прочности оксида алюминия при модифицировании  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$  в широком диапазоне концентраций добавки отмечается в интервале температур 1000 -  $1200^\circ\text{C}$ . Данные об упрочнении оксида алюминия при введении малых (< 10 вес. %) добавок при низких температурах (<  $700^\circ\text{C}$ ) в литературе отсутствуют.

Мы исследовали упрочнение низкотемпературного оксида алюминия при введении катионов магния и кальция и разработали оригинальный способ введения этих добавок для упрочнения сферических гранул алюмооксидных носителей [154]. Было показано [155], что введение катионов магния и кальция в гранулы гидроксида алюминия, независимо от способа получения последнего, позволяет увеличивать прочность гранул в 1,5 - 2,0 раза по сравнению с "чистым" оксидом алюминия после прокаливания при  $550^\circ\text{C}$ .

В табл. 5.2 и на рис. 5.4 представлены прочностные характеристики образцов оксида алюминия, прокаленных при разных температурах, с различным содержанием  $\text{Mg}^{2+}$ , введенного пропиткой влажных гранул гидроксида алюминия. Как видно, такой способ введения магния позволяет получить высокопрочные носители уже после прокаливания при  $550^\circ\text{C}$ , и чем выше температура, тем больше механическая прочность модифицированных образцов, независимо от природы исходного гидроксида. Для приготовления модифицированных образцов этим методом были использованы гидроксиды псевдобемитной структуры, полученные по традиционной технологии (п/бе) и из ПТ(п/бе-ПТ). В зависимости от температуры прокаливания, прочность сферических гранул оксида алюминия увеличивается в 1,5 - 2,5 раза.

Из табл. 5.2 также видно, что модифицирование носителя, полученного из продукта терморазложения гиббсита, существенно улучшает его механическую стабильность и нивелирует различия между оксидами алюминия, получаемыми по разным технологиям.

На кривых, показывающих зависимость механической прочности от концентрации магния в носителе, можно выделить 3 участка:

I - значительное увеличение механической прочности, включая все значения ( $P_{\text{ch}}$ ,  $P_{\text{min}}$ ,  $P_{\text{max}}$ ), при введении до 2,1%  $\text{MgO}$ ;

II - в интервале концентраций магния 2,1 - 4,8% значения механической прочности практически не изменяются;

III - при дальнейшем увеличении содержания магния наблюдается снижение прочности.

Для объяснения причин упрочнения оксида алюминия при модифицировании магнием были исследованы физико-химические процессы, протекающие в алюмомagneзистой системе, методами рентгенофазового анализа

Т а б л и ц а 5.2

Влияние содержания MgO, введенного в гранулы гидроксида, и температуры прокалывания на свойства сферических гранул  $Al_2O_3$

| Образец | Концентрация MgO, % вес. | 550°C                   |                                     |                       | 1000°C                  |                                     |                       | 1200°C                  |                                     |                       |
|---------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
|         |                          | Н.В., г/см <sup>3</sup> | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | P <sub>ср</sub> , МПа | Н.В., г/см <sup>3</sup> | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | P <sub>ср</sub> , МПа | Н.В., г/см <sup>3</sup> | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | P <sub>ср</sub> , МПа |
| 1*      | 0                        | 0,84                    | 230                                 | 31                    | 0,90                    | 90                                  | 29                    | 1,10                    | 10                                  | 49                    |
| 2       | 1,7                      | 0,85                    | 240                                 | 35                    | 0,92                    | 90                                  | 40                    | 1,20                    | 12                                  | 51                    |
| 3       | 2,1                      | 0,87                    | 255                                 | 43                    | 0,95                    | 80                                  | 45                    | 1,21                    | 12                                  | 54                    |
| 4       | 3,2                      | 0,92                    | 250                                 | 46                    | 1,08                    | 60                                  | 49                    | 1,25                    | 12                                  | 107                   |
| 5       | 4,5                      | 0,95                    | 230                                 | 54                    | 1,13                    | 60                                  | 68                    | 1,28                    | 12                                  | 125                   |
| 6       | 6,5                      | 0,98                    | 220                                 | 45                    | 1,15                    | 55                                  | 50                    | 1,3                     | 10                                  | 110                   |
| 7       | 9,1                      | 1,01                    | 190                                 | 29                    | 1,17                    | 50                                  | 30                    | 1,31                    | 9                                   | 51                    |
| 8       | 11,9                     | 1,08                    | 170                                 | 26                    | 1,20                    | 50                                  | 24                    | 1,33                    | 9                                   | 63                    |
| 9**     | 0                        | 0,69                    | 190                                 | 24                    | 0,73                    | 80                                  | 24                    | 0,89                    | 10                                  | 30                    |
| 10**    | 3,2                      | 0,75                    | 180                                 | 44                    | 1,14                    | 50                                  | 51                    | 1,22                    | 12                                  | 69                    |
| 11***   | 0                        | 0,67                    | 180                                 | 17                    | 0,70                    | 90                                  | 14                    | 0,85                    | 10                                  | 14                    |
| 12***   | 2,6                      | 0,75                    | 180                                 | 26                    | 1,14                    | 90                                  | 35                    | 1,2                     | 10                                  | 45                    |

\* В образцах 1 - 8 псевдобемит 100%;

\*\* В образцах 9 и 10 псевдобемит 85%;

\*\*\* В образцах 11 и 12 псевдобемит 65%.

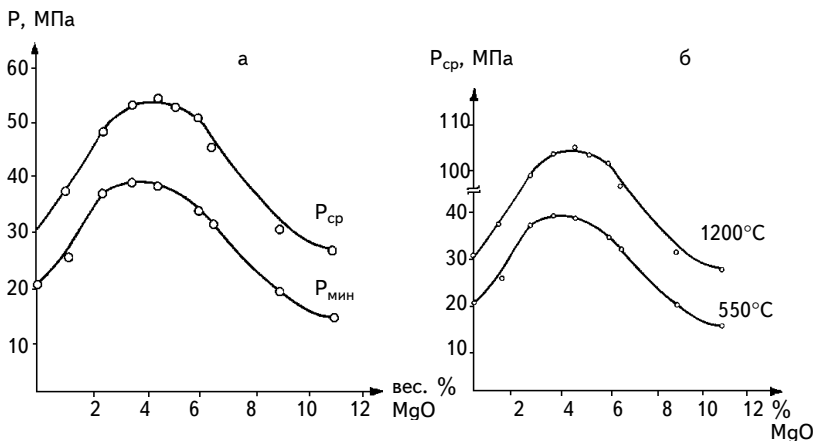


Рис. 5.4. Прочность гранул оксида алюминия при 550°C (а) и сферического оксида алюминия при 1200°C (б) в зависимости от содержания MgO

[155 - 157], термического анализа [158], с использованием рентгеноспектрального микронзонда и электронной микроскопии [63, 159, 160]. Было показано, что упрочнение сферических гранул связано с взаимодействием компонентов в системе, которое отмечается уже при температуре 110°C и приводит к образованию твердых растворов со структурой псевдобемита. Из этих твердых растворов после прокаливания при 550°C формируется протошпинель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катионно-анионного типа [155, 157]. Образование алюмомагниевого твердого раствора сопровождается увеличением удельного объема твердого тела, в результате чего возрастает число и прочность единичных контактов. При формировании твердых растворов катионно-анионного типа также уменьшается дефектность гранул (на уровне микронных размеров).

Формирование твердых растворов катионного типа происходит при введении катионов магния в оксид алюминия. При этом не изменяются основные свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Взаимодействие катиона-модификатора происходит по твердофазному механизму при повышении температуры  $> 900^\circ\text{C}$ . И только при высоких температурах в этом случае возможно упрочнение оксида алюминия.

При введении кальция в гидроксид алюминия наблюдается образование алюмината кальция, формирование которого так же, как и в случае алюмомагниевого системы, сопровождается увеличением удельного объема твердого тела, что приводит к упрочнению единичных контактов между частицами. Кроме того, рентгеноаморфный (при 550°C) алюминат кальция, локализованный и на поверхности первичных частиц оксида алюминия (о чем свидетельствует уменьшение удельной поверхности и объема пор), играет роль армирующей добавки, что независимо от способа получения

$\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к его упрочнению уже после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  примерно в 1,5 - 1,8 раза.

Введение кальция в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  так же, как и в случае алюмомагниевого системы приводит к взаимодействию по твердофазному механизму, и свойства в алюмокальциевой системе изменяются только при повышении температуры.

### 5.3. Оксид алюминия, содержащий двойные добавки

Рассмотренные свойства модифицированного катионами двух- и трехвалентных металлов оксида алюминия, обсуждаемые механизмы их взаимодействия и понимание причин влияния этих добавок на свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволили предположить, что введение одновременно двух элементов, характеризующихся разной ориентацией в заполнении катионных позиций в оксиде алюминия, может привести к созданию нового класса носителей, обладающих уникальными свойствами. Кроме того, исследование таких систем может подтвердить (или опровергнуть) наши представления о механизме действия этих добавок.

#### 5.3.1. Системы $\text{Mg-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mg-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и их свойства

**$\text{MgO-La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Свойства изученных алюмооксидных носителей в сравнении с "чистым"  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , представленные в табл. 5.3, показывают, что действительно, используя установленные ранее закономерности по влиянию условий приготовления на процессы формирования структуры алюмооксидных систем, можно приготовить носитель на основе оксида алюминия, в котором эффективность действия двойных добавок максимальна. Так, образцы, содержащие 3 вес. %  $\text{MgO}$  и 12 вес. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , имеют повышенную механическую прочность по сравнению с только промотированным оксидом магния образцами и более высокую термическую стабильность по сравнению с лантансодержащим оксидом алюминия.

Зависимость механической прочности модифицированного лантаном и магнием оксида алюминия от температуры представлена на рис. 5.5. Введение в оксид алюминия лантана и магния приводит к увеличению механической прочности образцов во всем интервале исследованных температур, при этом наибольший эффект упрочнения проявляется при температурах  $1200 - 1400^\circ\text{C}$ . Кроме того, образцы, модифицированные двойными добавками, характеризуются и высокой термической стабильностью.

Структурно-механические свойства модифицированных  
высокотемпературных алюмооксидных носителей

| Образец       | Добавка, вес. %                            | $S_{уд}, м^2/г$ | Содержание $\alpha-Al_2O_3, \%$ | Механическая прочность (ср), МПа |
|---------------|--|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| <b>1200°C</b> |  |                 |                                 |                                  |
| 1             | —  | 8               | 100                             | 28                               |
| 2             | MgO-3                                      | 7               | 100                             | 54                               |
| 3             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5          | 29              | 15                              | 35                               |
| 4             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12         | 24              | Следы                           | 34                               |
| 5             | MgO-3 + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5  | 23              | 15                              | 65                               |
| 6             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12 + MgO-3 | 27              | Следы                           | 60                               |
| <b>1300°C</b> |  |                 |                                 |                                  |
| 1             | —  | 5               | 100                             | 30                               |
| 2             | MgO  | 6               | 100                             | 62                               |
| 3             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5          | 8               | 100                             | 44                               |
| 4             | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12         | 12              | 100                             | 35                               |
| 5             | MgO-3 + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5  | 14              | 100                             | 65                               |
| 6             | MgO-3 + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12 | 24              | Следы                           | 70                               |

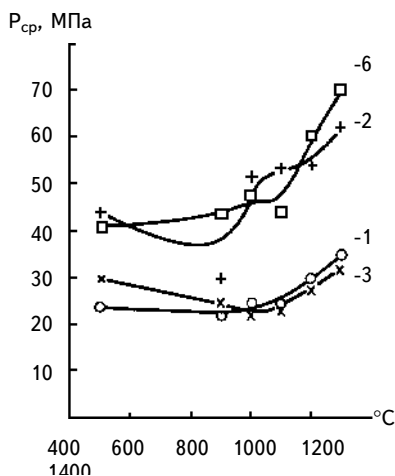


Рис. 5.5. Влияние температуры прокаливания на прочность оксида алюминия, модифицированного одновременно магнием и лантаном в сравнении с "чистым" (1), модифицированным магнием (2) и модифицированным лантаном (3)  $Al_2O_3$ . Номера образцов соответствуют номерам в табл. 5.3.

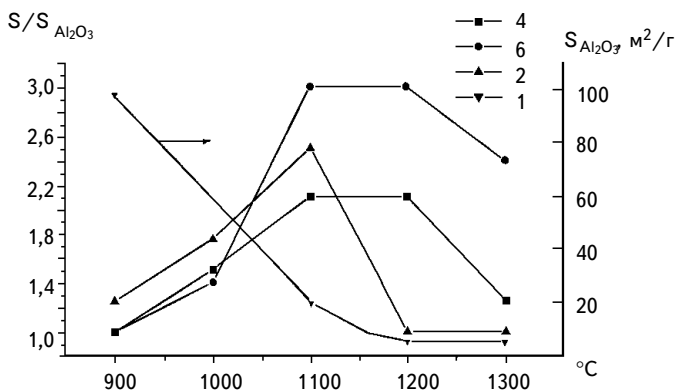


Рис. 5.6. Изменение удельной поверхности ( $S$ ) модифицированных образцов относительно  $S_{уд}$  “чистого” оксида алюминия в зависимости от температуры термообработки. Номера образцов соответствуют номерам табл. 5.3.

Так,  $S_{уд}$  этих образцов превышает значение удельной поверхности для “чистого” оксида алюминия в 3 раза и в 1,5 раза для оксида алюминия, модифицированного лантаном, при температурах 1200 - 1300°C (рис. 5.6).

По данным рентгенофазового анализа при введении Mg и La в оксид алюминия образуется смешанный твердый раствор вводимых катионов в структуре  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , который начинает распадаться при температурах 1200°C с образованием  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $MgLaAl_{11}O_{19}$ . Результаты рентгенографических исследований с анализом путей перестройки структуры низкотемпературных оксидов алюминия и твердых растворов на их основе при термообработке, опирающийся на “гидроксооксидную” модель устройства низкотемпературных форм [161, 162], представлены в нашей работе [163]. Здесь мы приводим схему (рис. 5.7), иллюстрирующую фазовые и структурные изменения, наблюдаемые в алюмооксидных системах при введении ионов магния (~ 3%) и лантана (~ 10%) по мере роста температуры.

Низкотемпературный оксид алюминия, характеризующийся практически кубическим анионным каркасом и содержащий ионы кислорода и гидроксильные группы, имеет катионный каркас, содержащий только около 18 заполненных катионных позиций на элементарную ячейку. При температурах выше 900°C в результате диффузионных процессов с перестройкой катионного каркаса и удаления гидроксильных групп формируются  $\delta$ -, и далее  $\theta$ -формы оксида алюминия, которые характеризуются практически кубическим анионным каркасом, а катионный содержит почти 24 заполненных позиций на элементарную ячейку (из которых около 2/3 тетраэдрические). Выше 1100°C анионный каркас имеет гексагональную анионную подрешетку, характерную для  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (см. рис. 5.7а).



Низкотемпературный твердый раствор, содержащий ионы магния, имеет структуру, близкую к структуре низкотемпературной формы оксида алюминия, при этом магний замещает алюминий в тетраэдрических позициях. По мере роста температуры увеличивается заполнение преимущественно октаэдрических позиций и уменьшается заполнение “дефектных”

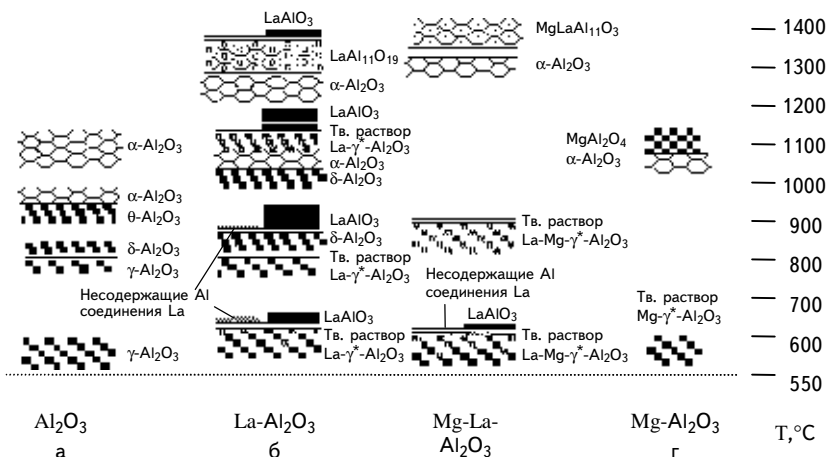


Рис. 5.7. Схема фазовых превращений в алюмооксидных системах, содержащих 3,2% MgO и 10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в сравнении с чистым Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксидом алюминия, содержащим 3,2% MgO и 10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

позиций. При температурах выше 1000°C в результате диффузии ионов магния наблюдается распад твердого раствора на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и стехиометрическую шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которая характеризуется кубическим анионным каркасом, а катионный содержит 24 заполненных позиций (2/3 из которых октаэдрические), см. рис. 5.7г.

При введении лантана формируется низкотемпературный твердый раствор со структурой, близкой к структуре  $\gamma$ -формы оксида алюминия, при этом ионы алюминия, находящиеся в октаэдрических позициях, замещаются на ионы лантана. С ростом температуры происходит последовательно образование твердых растворов на базе структуры  $\delta$ - и  $\theta$ -форм оксида алюминия. Поскольку в отличие от ионов алюминия ионы лантана заполняют только октаэдрические позиции, то их присутствие в структуре переходных форм создает дополнительные ограничения на перестройку структуры с образованием соответственно  $\delta$ -,  $\theta$ -, а следовательно, и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наряду с твердыми растворами сосуществуют другие лантансодержащие соединения. Содержание алюмината лантана возрастает по мере роста температуры вплоть до 1200°C, а затем уменьшается. Хотя на ди-

фракционных картинах не проявляются иные соединения лантана, тем не менее можно ожидать присутствия на поверхности оксида алюминия высокодисперсных оксидов лантана при низких температурах. При температурах выше 1200°C в системе сосуществуют алюминат лантана и два соединения с гексагональной упаковкой кислородного каркаса -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{19}$  (см. рис. 5.76).

В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  после термообработки при 550°C лантан присутствует, по-видимому, как в составе смешанного низкотемпературного твердого раствора  $\text{Mg-La-Al}_2\text{O}_3$ , так и в виде высокодисперсных частиц алюмината лантана и возможно высокодисперсных частиц оксида лантана. Сосуществование Mg и La, отличающихся предпочтением заполнения катионных позиций в кислородном анионном каркасе, в составе единого твердого раствора на базе структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не позволяет реализовать пути перестройки структуры твердого раствора, характерные для твердых растворов, содержащих только один катион-добавку. Более того, стабилизация "рыхлой" структуры низкотемпературного магниевого твердого раствора благоприятствует вхождению ионов лантана в его структуру и с ростом температуры, в отличие от системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , практически не наблюдается алюминат лантана. Если твердый раствор лантана в оксиде алюминия при термообработке  $\geq 1200^\circ\text{C}$  образует соединение  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , то твердый раствор La - Mg -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  - соединение  $2\text{MgO}\cdot\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оба этих соединения имеют гексагональную упаковку кислородного каркаса, как и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и являются родственными, но более высокосимметричными соединениями по отношению к  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 5.7в).

Стабилизация ионов магния и лантана соответственно в тетра- и октаэдрических позициях существенно ограничивает возможности диффузии ионов алюминия в направлении образования структуры высокотемпературных форм оксида. Результаты рентгенофазового анализа после термообработки соответствующих образцов при температуре 1400°C показывают, что, вероятно, для стабилизации низкотемпературного твердого раствора необходимо оптимальное соотношение катионов магния и лантана в его структуре. По-видимому, можно рассматривать смешанный твердый раствор La - Mg -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в котором соблюдается соотношение  $\text{Mg} : \text{La} \sim 1 : 1$ , в качестве низкотемпературной формы соединения  $\text{MgLaAl}_{11}\text{O}_{19}$ . Можно также полагать, что для перехода в высокотемпературную модификацию этот твердый раствор должен быть определенным образом упорядочен по заполнению катионных позиций лантаном и магнием. При недостатке лантана, согласно дифракционным данным, проявляется широкий набор твердых растворов либо стехиометрическая алюмомагниева шпинель.

Таким образом, повышение термостабильности алюмооксидной системы, промотированной комбинацией двух- и трехвалентных катионов, отличающихся предпочтением в заполнении катионных позиций в кислородном анионном каркасе низкотемпературных форм оксида алюминия, является результатом блокировки процессов перестройки структуры смешанных низкотемпературных твердых растворов с ростом температуры.

**$\text{MgO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Рентгенографическое исследование этой системы показало, что совместное присутствие ионов магния и церия в оксиде алю-

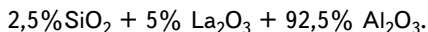
миния не приводит к существенному увеличению термостабильности оксида алюминия по сравнению с системами  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При введении церия лишь ограниченная часть введенного церия взаимодействует с носителем и, стабилизируясь в состоянии  $\text{Ce}^{+3}$ , обеспечивает незначительное повышение термостабильности системы. Продукт взаимодействия по мере повышения температуры разрушается с образованием оксида церия,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и стехиометрической шпинели. Основная же часть вводимого  $\text{Ce}^{3+}$ , из-за особенностей химии соединений церия, переходит в  $\text{Ce}^{4+}$  и формирует при термообработке отдельную фазу оксида, которая не влияет на термостабильность носителя. На ограниченный характер взаимодействия указывает также отсутствие соединения  $\text{MgAl}_{11}\text{CeO}_{19}$  при температурах выше  $1100^\circ\text{C}$  в отличие от системы  $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Изучение изменения удельной поверхности модифицированных образцов в зависимости от температуры термообработки показало, что в области температур  $900 - 1000^\circ\text{C}$  наибольшую удельную поверхность имеют образцы оксида алюминия, содержащие магний и церий одновременно. Для модифицированного магнием и “чистого” оксидов алюминия характерно резкое снижение  $S_{\text{уд}}$  во всем интервале исследованных температур. Что касается механической прочности образцов, содержащих одновременно магний и церий, то они так же, как и модифицированные только магнием, обладают высокой механической прочностью, которая увеличивается с ростом температуры. Совокупность результатов по системе  $\text{Mg-Ce/Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что одновременное введение этих катионов усиливает действие друг друга и позволяет (хотя и в меньшей степени, чем в системе  $\text{Mg-La/Al}_2\text{O}_3$ ) увеличить термическую и механическую стабильность оксида алюминия.

Таким образом, только при образовании на базе структуры низкотемпературной формы оксида алюминия достаточно однородного смешанного твердого раствора ионов, характеризующихся разной ориентацией в заполнении тетра- и октаэдрических катионных позиций, возможно получение носителя с высокой термостабильностью.

### 5.3.2. Система $\text{Si-La/Al}_2\text{O}_3$

На основании обсужденных выше результатов для синтеза и исследования двойной кремний-лантан-содержащей системы была выбрана следующая композиция:



В табл. 5.4 представлены основные свойства синтезированной системы в сравнении с “чистым”  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксидом алюминия, содержащим только  $\text{SiO}_2$  (2,5%) или только  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5 вес. %). Как видно из табл. 5.4, введение одновременно лантана и кремния приводит к значительному замедлению фазовых превращений в оксиде алюминия и связанному с этим сохранению достаточно высокого значения удельной поверхности с ростом температу-

ры. Наибольший эффект термостабилизации наблюдается при  $t > 1000^\circ\text{C}$ . Так, при  $1100^\circ\text{C}$   $S_{\text{уд}}$  образца, содержащего La и Si, примерно в 2 раза выше, чем для систем La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; прокаливание при  $1200^\circ\text{C}$  сохраняет значительную разницу в величине удельной поверхности между этими системами, а при  $1300^\circ\text{C}$  для La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$   $S_{\text{уд}} \sim$  в 3 - 4 раза выше, чем для La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и "чистого"  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для которых различия в  $S_{\text{уд}}$  нивелируются. Важно отметить, что фазовый состав исследованных систем существенно различается. Так, уже при  $550^\circ\text{C}$  в La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  степень окристаллизованности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  существенно ниже, чем в остальных системах (такой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  правильнее назвать аморфизованным). Фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляется при  $t = 1300^\circ\text{C}$  и только в следовых количествах. При этом во всех высокотемпературных образцах ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) в двойной системе не обнаружена фаза алюмината лантана. Гексаалюминат лантана появляется при  $1300^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что при этом отсутствуют также соединения, указывающие на взаимодействие оксидов лантана и кремния. Фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (аморфизованная) присутствует при  $1200^\circ\text{C}$ , хотя в более окристаллизованном виде по сравнению с  $550^\circ\text{C}$ .

Интересно отметить, что эффект стабилизации для системы La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно выше по сравнению с системой Mg-La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так, при одинаковом содержании  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5 вес. %) после термообработки при  $1200^\circ\text{C}$  в Mg-La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется 15%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 5.3, обр. 5) и  $S_{\text{уд}}$  этого образца  $\sim$  в 4 раза ниже, чем для La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не фиксируется (табл. 5.4, обр. 4). При  $1300^\circ\text{C}$  в системе Mg-La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (наряду со смешанным твердым раствором магния и лантана в оксиде алюминия), а для La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фиксируется лишь в следовых количествах.

Следовательно, в системе La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катионы лантана и кремния усиливают действие друг друга с точки зрения стабилизации свойств оксида алюминия. Скорее всего, имеет место взаимодействие высокодисперсных, а потому высокоактивных кремний- и алюминийсодержащих соединений (кремнезоль и псевдобемит) уже при температурах  $\leq 500^\circ\text{C}$ . На это косвенно указывает появление рентгеноаморфной фазы в Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как отмечалось выше, и присутствие аморфизованного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в La-Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  системе. Кроме того, наличие взаимодействия подтверждается образованием при  $1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  муллита в образце с 33%  $\text{SiO}_2$ .

Свойства сферического оксида алюминия

| Образец       | Модифицированная добавка | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Механическая прочность, МПа | Фазовый состав   |
|---------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|--|
| 1             | 2                        | 3                            | 4                           | 5  |
| <b>550°C</b>  |                          |                              |                             |  |
| 1             | —                        | 200                          | 24                          | $\gamma$ -   |
| 2             | La                       | 180                          | 26                          | $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 3             | Si                       | 210                          | 22                          | $\gamma$ -   |
| 4             | La-Si                    | 190                          | 32                          | $\gamma^{**}$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| <b>900°C</b>  |                          |                              |                             |  |
| 1             | —                        | 100                          | 20                          | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\kappa$ - + $\delta$ -   |
| 2             | La                       | 100                          | 25                          | $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50% $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 3             | Si                       | 125                          | 20                          | $\gamma$ + $\delta$ -  |
| 4             | La-Si                    | 120                          | 35                          | $\gamma^{**}$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| <b>1000°C</b> |                          |                              |                             |  |
| 1             | —                        | 60                           | 26                          | 50% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\kappa$ - + $\delta$ -   |
| 2             | La                       | 110                          | 25                          | $\gamma^*$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 50% $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 3             | Si                       | 95                           | 25                          | $\gamma$ + $\delta$ -  |
| 4             | La-Si                    | 110                          | 35                          | $\gamma^{**}$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| <b>1100°C</b> |                          |                              |                             |  |
| 1             | —                        | 11                           | 27                          | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 2             | La                       | 64                           | 23                          | $\gamma$ - + $\delta$ - + $\alpha$ - (сл) + LaAlO <sub>3</sub><br>(сл)+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (сл) |
| 3             | Si                       | 50                           | 28                          | $\delta$ - + $\alpha$ - (сл)   |
| 4             | La-Si                    | 100                          | 37                          | $\gamma^{**}$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |

### 1200°C

|   |       |    |    |  |
|---|-------|----|----|--|
| 1 | —     | 7  | 28 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   |
| 2 | La    | 29 | 35 | $\text{LaAlO}_3$ (сл) + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 3 | Si    | 40 | 28 | 40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  |
| 4 | La-Si | 80 | 38 | $\gamma^{**}\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~ 50% более окрист)                      |

### 1300°C

|   |       |    |    |   |
|---|-------|----|----|---|
| 1 | —     | 6  | 30 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  |
| 2 | La    | 8  | 44 | $\text{LaAlO}_3$ + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$                         |
| 3 | Si    | 8  | 30 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  |
| 4 | La-Si | 26 | 48 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сл) + $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (сл) |

$\gamma^*$  - твердый раствор  $\text{La}^{+3}$  в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 $\gamma^{**}$  - аморфизованная  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Поскольку катион  $\text{Si}^{+4}$  может занимать только тетраэдрические позиции, а катион  $\text{La}^{+3}$  - октаэдрические, то механизм стабилизации можно представить следующим образом. Введенный катион  $\text{Si}^{+4}$ , занимая тетраэдрические позиции в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при повышении температуры препятствует формированию высокотемпературных форм оксида алюминия ( $\delta$ -,  $\theta$ -), в которых, при кубическом кислородном каркасе  $\text{Al}^{+3}$  занимает тетраэдрические позиции. С другой стороны, при формировании  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит перестройка кубической плотнейшей упаковки ( $\delta$ -),  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в гексагональную с заполнением октаэдрических позиций ионами  $\text{Al}^{+3}$ . Катион  $\text{La}^{+3}$ , размещаясь в октаэдрических позициях  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , препятствует формированию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из ( $\delta$ -,  $\theta$ -) $\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащий одновременно  $\text{Si}^{+4}$  и  $\text{La}^{+3}$ , имеет “двойную” защиту: тормозится как образование ( $\delta$ -,  $\theta$ -) $\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Понимание процессов, происходящих при введении исследованных в работе модифицирующих добавок, и изучение характера их взаимодействия с оксидом алюминия в процессе термообработки, позволило нам предвидеть (и подтвердить экспериментально) свойства алюмооксидных систем, одновременно содержащих двойные добавки. Уникальные свойства таких носителей открывают широкие перспективы при использовании их для приготовления высокотемпературных катализаторов полного окисления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активный оксид алюминия обладает уникальными свойствами и является весьма распространенным носителем для различных катализаторов. В данном обзоре рассмотрены известные и разработанные авторами технологии получения и грануляции оксида алюминия. Наиболее обширные данные представлены по сферическому оксиду алюминия, который также служит модельной системой для изучения и понимания закономерностей, управляющих его свойствами независимо от формы и размера гранул и методов формования.

Установленные закономерности позволили успешно получать и использовать оксид алюминия с заданными свойствами в других процессах или в составе новых катализаторов для решения конкретных прикладных задач. Так, сферический оксид алюминия с высокой механической прочностью является основным и наиболее эффективным носителем катализаторов КГТ, что увеличивает срок службы катализатора до полугода [164].

Оксид алюминия, в том числе сферической формы с требуемой для конкретного процесса пористой структурой и высокой удельной поверхностью, является эффективным адсорбентом, в том числе для адсорбционно-контактной сушки термолабильных материалов [165]. Блочные или кольцеобразные катализаторы, содержащие ПТ в качестве связующего и упрочняющей добавки, используются в процессе сжигания газовых выбросов в нестационарном режиме [166]. Для процесса прямого окисления  $H_2S$  с получением элементарной серы разработаны методы синтеза эффективных (непропиточных) сферических катализаторов на основе оксида алюминия, содержащих ванадий, титан, кремний [167, 168].

Разработаны способы получения керамических алюмооксидных носителей для мембран в виде единичных тонкостенных трубок с заданной пористой структурой и механической прочностью [169 - 171] при использовании гидроксида алюминия псевдобемитной структуры в качестве связующего, а порошок  $\alpha$ -оксида алюминия - в качестве основного порообразующего материала.

Блочные катализаторы сотовой структуры для высокотемпературных процессов окисления в качестве вторичного покрытия содержат оксид алюминия, модифицированный лантаном, церием, кремнием, магнием или их композициями для создания термически стабильных катализаторов с благородными металлами. Результаты по синтезу и исследованию подобных катализаторов опубликованы в [172, 173].

Таким образом, понимание закономерностей формирования свойств и управление этими свойствами в оксиде алюминия - основном носителе для катализаторов - создает предпосылки для разработки эффективных катализаторов с высокой активностью, механической прочностью, термической устойчивостью и стабильностью этих характеристик при длительной эксплуатации в условиях очистки от таких вредных примесей, как оксиды азота и углерода, сероводорода, токсических органических соединений и т. д.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Исмагилов Зинфер Ришатович - д.х.н., профессор,  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова РАН,  
т. 34-12-19.
- Шкрабина Римма Ароновна - к.х.н., с.н.с.,  
Институт катализа, т. 34-26-70.
- Корябкина Наталья Анатольевна - к.х.н., Институт катализа,  
т. 32-26-70.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Lippens B.C., Steggerda J.J. Physical and Chemical Aspects of adsorbents and catalysts / B.G. Linsen, Acad press. - London, 1970. - N 4. - P.190 - 232.
2. Trimm D.I., Stanislaus A. The control of pore size in alumina catalyst: a review // Appl. Catal. - 1986. - Vol. 21, N 2. - P. 215 - 238.
3. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates / H.C. Stumpf, R.R. Allen, J.W. Newsome, C.M. Tucker // Ind. End. Chem. - 1953. - Vol. 45, N 4. - P. 819 - 820.
4. Wilson S.J. The dehydration of boehmite,  $\gamma$ -AlOOH, to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Solid State Chem. - 1979. - Vol. 30, N 2. - P. 247 - 255.
5. Ono T., Ohguchi Y., Togari O. Preparation of Catalysts III // Edit G. Poncelet, P. Grange, P. Jacobs. - Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers, 1983. - 631 p.
6. Шкрабина Р.А. Исследование продуктов импульсного термического разложения гиббсита и получение на основе различных гидроокисей и окисей алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 1982. - 209 с.
7. Rouquerol J., Rouquerol F., Canteaume M. Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. II. Formation of microporous alumina // J. Catal. - 1979. - N. 57. - P. 222 - 230.
8. Pat. N 203038, DDR. J.Hille, K.Becker, U.Bollmann. Verfahren zur aktiviren von aluminiumhydroxid. - COIF 7/30, 1983.
9. Pat. N 5091595, Jap. Intermediate active alumina with high mechanical strength. - Hideo Kondo, Skutoshi Nozue. - Publ. 20.07.1975. - CI COIF, BOI.
10. Pat. N 1364940, France. Procède de Fabrication de nodules d'alumine active a partir d'alumine hydrates / Kaiser aluminium and chemical Corporation. - Publ. 19.05.1964. - Iht. CI COIF.
11. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. - 1986. - Т. 4, N 11. - С. 39 - 45.
12. Гусев Г.М., Шумская Л.Г., Лямина Н.М. Трансформация трехводного гидрата алюминия под влиянием механического воздействия // ДАН СССР. - 1977. - Т. 235. - С. 921 - 927.
13. Изучение продуктов механохимической активации. I. Состояние воды в активированных образцах / С.М. Парамзин, Ю.Д. Панкратьев, Е.А. Паукштис и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. - 1984. - N 11, вып. 2. - С. 33 - 39.
14. Comparative study of spherical alumina supports prepared from  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / R.A Shkrabina, Z.R Ismagilov, M.N. Shepeleva et al. // Regent Development Catalysis. Theory and Practica. 10<sup>th</sup> Nat. Symp. Cat., Madras, Dec. 18 - 21, 1990. - P. 30 - 36.
15. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Журн. Всесоюз. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1984. - Т. 29, N 4. - С. 19 - 25.

16. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка отходящих газов ТЭС от оксидов азота. Состояние и перспективы // Там же. - 1990. - Т. 35, N 1. - С. 43 - 54.

17. А.с. СССР N 1038759. С 01F7/02. Способ тепловой обработки рабочего тела и аппарат для его осуществления / Э.А. Левицкий, В.Н. Коротких, Ю.В. Никоро, А.И. Мамлыгин. - Оpubл. в Бюл. N 32, 1983.

18. Новые катализаторы и процессы для защиты окружающей среды / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, М.А. Керженцев и др. // Рос. хим. журн. - 1993. - Т. 37, N 4. - С. 48 - 55.

19. New catalysts and processes for environmental protection / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, G.B. Barannik, M.A. Kerzhenzev // React. Kinet. Catal. Lett. - 1995. - Vol. 55, N 2. - P. 489 - 499.

20. Кацобашвили Я.З., Михеев Г.М. К вопросу о приготовлении шариковой активной окиси алюминия // Нефтепереработка и нефтехимия. - М., 1964. - N 12. - С. 11 - 15.

21. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. - Новосибирск: Наука, 1978. - 387 с.

22. Дзисько В.А., Иванова А.С. Основные методы получения активного оксида алюминия // Изв. СО АН СССР. - 1985. - N 15, вып. 5. - С. 110 - 119.

23. Плаксина В.В., Фомичев Ю.Н., Левинтер М.Е. Влияние способа получения гидроокиси алюминия на свойства шарикового носителя // Научные основы приготовления катализатора. - Новосибирск, 1983. - С. 216 - 217.

24. Получение различных форм гидроокисей алюминия - компонентов катализаторов из продуктов термического диспергирования гиббсита / Р.А. Шкрабина, Э.М. Мороз, Камбарова и др. // Кинетика и катализ. - 1981. - Т. 22, N 6. - С. 1603 - 1608.

25. Синтез алюмоокисных соединений носителей и катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита / Р.А. Шкрабина, Ю.К. Воробьев, Э.А. Мороз и др. // Там же. - С. 1595 - 1602.

26. Ismagilov Z.R., Kerzhenzev M.A. Catalytic fuel combustion-a way of nitrogen oxides removal // Cat. Rev. Sci. & Eng. - 1990. - N 32. - P. 51 - 59.

27. Пат. РФ. N 1464425, пр. 23.07.96, кл. CO1 F7/02. Шкрабина Р.А., Исмагилов З.Р. Способ получения сферического активного оксида алюминия.

28. А.с. СССР N 1363919, пр. 3.04.1986, кл. CO1 F7/02. Аппарат кипящего слоя для получения аморфного гидроксида алюминия / Н.С. Талис, В.В. Антонов, Симонов А.Д. и др.

29. Production of spherical granules of alumina with controlled porous structure / M.N. Shepeleva, R.A. Shkrabina, V.B. Fenelonov, Z.R. Ismagilov // Appl. Catal. - 1991. - N 78. - P. 175 - 184.

30. Влияние агрегации гидроксидов на структурно-механические свойства оксида алюминия, сформованного жидкостным методом / М.Н. Шепелева, В.Б. Фенелонов, Р.А. Шкрабина, Э.М. Мороз // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27. - С. 1202 - 1207.

31. Исследование катализаторов и реакций каталитического окисления. I. Формирование текстуры псевдобемитов при грануляции жидкостным методом сферических носителей для катализаторов КГТ / М.Н. Шепелева, Р.А. Шкрабина, Л.Г. Оккель и др. // Там же. - 1988. - Т. 29, N 1. - С. 195 - 200.

32. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. - М.: Химия, 1982. - 272 с.

33. Shubert H. Uber Grandsflachenvorgange in der Agglomerationstechnik // Chem. Ing. Techn. - 1975. - Bd 47, N 3. - S. 86 - 94.

34. Perego C., Villa P.L. Catalyst preparation methods // Proceed. 3<sup>rd</sup> Seminar of Catalysis, Rimini, June 19 - 24, 1994, Italia, Capter 2. - P. 25 - 64.

35. Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.З. Структурообразование в высокодисперсном гидратированном оксиде алюминия // Журн. неорганической химии. - 1995. - Т. 40, N 2. - С. 234 - 237.
36. Каракчиев Л.Г., Беленок Т.М., Митякин П.Л. Синтез и физико-химические свойства золь гидратированных оксидов. 2. Золь оксида алюминия // Изв. СО РАН. Сиб. хим. журн. - 1992. - N 5. - С. 35 - 39.
37. Labotina French Patent N 2.261.056 (1975) // Procédé de préparation de grains sphériques d'alumina by J.M.J.G. Andre, R.M. Cahen, H.R. Debus, R.O. Lammars, H.J. van Thillo. Int.Cl<sup>5</sup>. B01 J 21/04, 37/02; Labotina French Patent N 2.261.057 // Procédé de préparation de grains sphériques d'alumina by J.M.J.G. Andre, R.M. Cahen, H.R. Debus, R.O. Lammars, H.J. van Thillo. Int.Cl<sup>5</sup>. B01 J 21/04, 37/02.
38. Пат. N 4013585 (США), МКИ B01 J 21/04, пр. 03.02.76, опублик. 22.03.77. Fisher H., Schindlren H., Kuhrt W. Process for the manufacture of spherical alumina.
39. Shepeleva M.N., Shkrabina R.A., Ismagilov Z.R. Improvement of the hydrocarbon-ammonia granulation method for production of spherical alumina with variable properties // Techn. Today. - 1990. - N 3. - P. 150 - 154.
40. Preparation of strong alumina supports for fluidized bed catalysts / Z.R. Ismagilov, M.N. Shepeleva, R.A. Shkrabina, V.B. Fenelonov // Proceed. 5<sup>th</sup> Int. Symp. Preparation of catalysts V., Edit G. Poncelet, P.A. Jacobs, B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, 1991. - P. 583 - 590.
41. Interrelation between structural and mechanical characteristics of spherical alumina granules and initial hydroxide properties / Z.R. Ismagilov, M.N. Shepeleva, R.A. Shkrabina, V.B. Fenelonov // Appl. Catal. - 1991. - N 69. - P. 65 - 73.
42. Определение оптимального количества кислоты для обработки гидроксида алюминия при углеводородно-аммиачном формировании / М.Н. Шепелева, Р.А. Шкрабина, В.Б. Фенелонов, З.Р. Исмагилов // Вопросы кинетики и катализа. Химические основы формирования катализаторов: Межвуз. сб. научн. тр. - Иваново, 1988. - С. 12 - 18.
43. Исследование катализаторов и реакций каталитического сжигания. VIII. Изучение изменения характера контактов контактов между первичными частицами в гидроксидах алюминия, подвергнутых размолу / М.Н. Шепелева, З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина и др. // Кинетика катализ. - 1991. - Т. 32, N 1. - С. 132 - 137.
44. Манвелян М.Г., Крмойн Т.В., Шагинян Л.Г. Изучение электропроводности растворов алюмината натрия // Изв. АН АрмССР. Сер. хим. науки. - 1957. - Т. 10, N 5. - С. 305 - 313.
45. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я. О механической прочности пористых дисперсных тел // Докл. АН СССР. - 1964. - Т. 154. - С. 695 - 698.
46. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. - London: Academic Press, 1983. - 306 p.
47. Выбор методики определения механической прочности носителей и катализаторов для каталитических генераторов тепла / Л.Ф. Елисеева, Р.А. Шкрабина, М.Н. Шепелева и др. // Научные основы приготовления катализаторов. - Новосибирск, 1989. - С. 262 - 264.
48. Melgunova L.Ph., Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A. Standardization methods for characterizing mechanical properties of spherical alumina supports // European Congr. on Catal., 1<sup>st</sup>, - (EUROPACAT-1): Book of Abst. - Montpellier; France, 1993. - Vol. 2, N 1. - P. 992.
49. Устойчивость к разрушениям и термомеханическая стабильность носителей катализаторов для процессов в кипящем слое / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, М.Н. Шепелева, Н.А. Корябкина // Проблемы дезактивации катализаторов: Материалы 11 Всесоюз. совещ. 23 - 27 мая, Уфа. - Уфа, 1989. - С. 111 - 129.
50. Особенности образования механически прочных сферических гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при жидкостном формировании / З.Р. Исмагилов, М.Н. Шепелева, Р.А. Шкрабина и

др. // Проблемы прочности гранулированных носителей и катализаторов: Материалы Всесоюз. совещ., Новосибирск, 10 - 13 окт. 1987, Ин-т катализа. - Новосибирск, 1989. - С. 40 - 49.

51. Ребиндер Р.А. Физико-химическая механика дисперсных материалов. - М.: Наука, 1966. - 285 с.

52. Шукин Е.Д., Бессонов А.Ю., Паранский С.А. Механические испытания катализаторов и сорбентов. - М.: Наука, 1971. - 25 с.

53. Методы анализа и контроля / Д.И. Тительман, А.П. Шпаков, А.И. Круиндель, Н.А. Карибаджанян. - М., 1983. - N 5. - 21 с.

54. Ковальская Л.В. Прочностные свойства и методы создания механически стабильных структур шариковых катализаторов крекинга: Дис. ... канд. техн. наук. - Грозный, 1983. - 190 с.

55. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. - М., Недра, 1988. - 108 с.

56. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 304 с.

57. Juhasz L. Mechanocemische erscheinungen beim Sunmahlen von Touminerale // Sprechsaal. - 1985. - Bd. 118, N 2. - S. 110 - 119.

58. Урьев Н.Б., Высококонцентрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980. - 320 с.

59. Степанов И.А. О термофлуктуационной природе масштабного эффекта и разброса значений прочности твердых тел // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. - 1985. - N 2. - С. 85 - 90.

60. Влияние жидких сред на шлифование и царапание твердых тел / Н.В. Перцев, Ф.Б. Данилова, В.Г. Вабат и др. // Докл. АН СССР. - 1975. - С. 75 - 77.

61. Связь между сферических гранул  $Al_2O_3$  и профилей распределения интенсивности  $K_{\alpha}Al$  при микронзондовых исследованиях / И.А. Овсянникова, Г.И. Гольденберг, Р.А. Шкрабина, В.Н. Куклина // Проблемы прочности гранулированных носителей и катализаторов. - Новосибирск, 1989. - С. 59 - 62.

62. Особенности создания прочных носителей для катализаторов кипящего слоя с применением жидкостного формования / М.Н. Шепелева, З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, И.А. Овсянникова // Кинетика и катализ. - 1991. - Т. 32, N 2. - С. 455 - 460.

63. Исследование катализаторов и реакций каталитического сжигания. IX. Структурно-механические свойства гранулированных носителей / З.Р. Исмагилов, Н.А. Ко-рябкина, Н.А. Рудина и др. // Там же. - С. 494 - 496.

64. Шукин Е.Д. О некоторых задачах физико-химической теории прочности тонкодисперсных пористых тел - катализаторов и сорбентов // Там же. - 1965. - Т. 6, N 4. - С. 641 - 650.

65. Шукин Е.Д., Конторович С.И. О прочности и долговечности тонкодисперсных пористых тел - катализаторов и сорбентов // Там же. - 1968. - Т. 9, N 5. - С. 1133 - 1142.

66. Saalfeld H. The structures of gibbsite and the intermediate products of its dehydration // Neues Jahrb. Mineral Abhandl. - 1960. - N 95. - P. 1 - 85.

67. Фазовый состав и дисперсность окиси алюминия / В.Н. Куклина, Л.М. Плясова, Л.М. Кефели, Э.А. Левицкий // Кинетика и катализ. - 1971. - Т. 12. - С. 1078 - 1079.

68. Федоров Б.М., Балашов В.М., Беренблум А.С. Носители для катализаторов органического синтеза. I. Исследование структуры промышленного оксида алюминия методом ртутной порометрии // Там же. - 1990. - Т. 31, N 3. - С. 673 - 680.

69. Shaper H., Dcesburg E.B.M., Van Rejen L.L. The influence of lanthanumoxide on the thermal stability of gamma-alumina catalyst-support // Appl. Catal. - 1983. - Vol. 7, N 2. - P. 211 - 220.
70. Носители для катализаторов органического синтеза. III. Прочностные характеристики оксидов алюминия, полученных термообработкой  $\gamma$ - $Al_2O_3$  / Б.М. Федоров, В.И. Нехорошев, И.А. Жуков, А.С. Беренблум // Кинетика и катализ. - 1992. - Т. 32, N 1. - С. 190 - 196.
71. Карнаухов А.П. Текстура и классификация пористых материалов. - Новосибирск: изд. ИК СО АН СССР, 1976. - С. 5 - 30.
72. Фенелонов В.Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных катализаторов и носителей: Дис. ... д-ра хим. наук. - Новосибирск, 1986. - 342 с.
73. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов // Успехи химии. - 1967. - Т. 51, N 7. - С. 1065 - 1074.
74. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
75. Ермоленко Н.Ф., Репина Н.С., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. - Минск: Наука и техн., 1975. - 285 с.
76. Walendziewski J., Trawczynski J. Influence of forming method on the pore structure of alumina support // Appl. Catal. A: General. - 1994. - Vol. 119. - P. 45 - 58.
77. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. - Минск: Наука и техн., 1981. - 336 с.
78. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. - Киев: Наук. думка, 1982. - 216 с.
79. Дубинин М.М. Адсорбция и поверхность. - М: изд. ВКАХЗ, 1972. - 127 с.
80. Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. - Минск: Наука и техн., 1988. - 289 с.
81. Кузнецова Т.Р., Баркатина Е.Н. Синтез пористого оксида алюминия в растворе поверхностно-активных веществ в присутствии олеофильных веществ // Коллоид. журн. - 1990. - Т. 52, N 1. - С. 127 - 131.
82. Riekert L., Ulrich R. Herstellung porroser katalysator trager aus aluminiumoxid durch aufbaiegranulation (Pelletieren) // Chem. Ing. Techn. - 1984. - Bd 56, N 2. -- S. 149 - 153.
83. Misra Ch. Industrial Alumina Chemicals // Washington American Chem. Soc. - 1986. - 165 p.
84. Закономерности спекания и регулирование пористой структуры алюмооксидных систем / В.И. Квашонкин, Д.А. Агиевский, В.А. Пронин, Л.И. Колчанова // Кинетика и катализ. - 1985. - Т. 26, N 5. - С. 1213 - 1219.
85. Vogel R.F., Margeling, Kehl W.L. Preparation of controlled pore alumina // Appl. Catal. - 1984. - Vol. 12, N 2. - P. 237 - 248.
86. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д. Природа пористой структуры оксида алюминия // Кинетика и катализ. - 1989. - Т. 30, N 3. -- С. 708 - 712.
87. Пористая структура оксидов алюминия, полученных термообработкой  $Al_2O_3$  / Б.М. Федоров, В.Я. Дакрошевский, В.Л. Балашов, А.С.Беренблум // Там же. - 1991. - Т. 32, N 2. - С. 447 - 454.
88. Тительман Л.И. Некоторые зависимости между структурными и механическими характеристиками катализаторов // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. - Новосибирск: Ин-т катализа, 1990. - С. 61 - 78.
89. Zhand C.-M., Chen S.-Y., Peng S.-Y. A new procedure for preparing aerogel catalyst // Proceed. 6 Int. Sumposium "Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Sept. 5-8 1994. - Lauvain-la-Neuve.-Belgium. - 1994. - Vol. 2. - P. 21 - 27.

90. Cumberland D.J., Crawford R.J. In Williams // Allen T. (Editors) Handbook of Powder technology. - Amsterdam: Elsevier., 1987. - Vol. 6. - P. 41 - 61.

91. Cumberland D.J., Crawford R.J. In Williams // Allen T. (Editors) Handbook of Powder technology. - Amsterdam: Elsevier, 1987. - Vol. 6. - P. 69 - 78.

92. Gupta P.K., Chhabra D.S., Sengupta A.C. High temperature shift (HTS) catalyst. Dependence of mechanical strength and catalytic activity on pre-tableting granule size distribution // Fert. Technol. - 1981. - Vol. 18, N 3 - 4. - P. 193 - 195.

93. Phase composition of aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives / E.M. Moroz, O.A. Kirichenko, V.A. Ushakov, E.A. Levitskii // React. Kinet. Catal. Lett. - 1985. - Vol. 28, N 1. - P. 9 - 15.

94. Thermal stability of supported Al-Cu-Cr catalysts / O.A. Kirichenko, V.A. Usha-kov, E.M. Moroz, Z.R. Ismagilov // React. Kinet. Catal. Lett. - 1989. - Vol. 38, N 2. - P. 307 - 312.

95. Изучение каталитических свойств катализаторов дожигания на основе оксидов марганца / С.А. Стуken, В.С. Сальников, В.А. Дроздов, П.Г. Цырюльников // 5-я Всесоюз. конф. "Каталитическая очистка газов". - Тбилиси, 1989. - С. 15 - 18.

96. Исследование термоактивации алюмомарганцевых катализаторов полного окисления / П.Г. Цырюльников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов и др. // Кинетика и катализ. - 1991. - Т. 32, N 2. - С. 439 - 446.

97. Tsyulnikov P.G., Salnikov V.S., Noskov A.S. The peculiarities of deep oxidation of methane on  $MnO_x/Al_2O_3$  // Proceed 11 Int. Conf. "Modern Trends in Chemical Kinetiks and Catalysis". - Novosibirsk, 1995. - P. 2. - P. 404 - 405.

98. Gauguin K., Granulier M., Papee D. Thermally stable carriers // Catal. for Contr. Automot. Pollut. - Washington, 1975. - P. 147 - 160.

99. Parekh B.S., Weller S.W. Sintering studies on a cobalt molibdate-alumina catalyst // J. Catal. - 1978. - Vol. 55, N 1. - P. 58 - 62.

100. Винокурова Е.Б., Антипина Т.В., Лыгин В.И. Изучение природы активности фторированной  $Al_2O_3$  по данным ионизации дифенилметанола // Кинетика и катализ. - 1974. - Т. 15, N 1. - С. 186 - 189.

101. К вопросу о каталитической активности образцов промышленной окиси алюминия / Т.В. Антипина, В.В. Ющенко, Э.И. Ахмедов, А.В. Савицкая // Журн. физ. химии. - 1976. - Т. 50, N 10. - С. 2576 - 2579.

102. А.с. СССР N 319167 МКИ В 01J 11/46. Боресков Г.К., Гагарина В.А., Левицкий Э.А. Способ приготовления носителя. - Оpubл. 05.01.79. (Бюл. N 1.)

103. Pat. France. N 2697832. Chopin Thierry, Loarer Jean-Luc. Alumine stabilisee par du lanthane et son procede de preparation. - Оpubл. 13.5.1994.

104. Влияние добавок (Si, Fe, V) на структурно-механические свойства алюмо-оксидного носителя / М.Н. Шепелева, Б.Р. Бунимович, О.А. Кириченко и др. // Научные основы приготовления катализаторов. - Новосибирск, 1983. - С. 234 - 236.

105. Iler R.K. Effect of silica on transformations of fibrillar colloidal boehmite and gamma alumina // J. Amer. Cer. Soc. - 1964. - Vol. 47, N 7. - P. 339 - 441.

106. Yoldas Bulent E. Thermal stabilization of an active alumina and effect of dopps on the surface area // J. Mater. Sci. - 1976. - Vol. 11, N 3. - P. 465 - 470.

107. Mortorana A.D., Silengo B. Sintering of pelled catalysts for automotive emission control // Sinter. and Catal. - N.Y.; London, 1975. - P. 187 - 197.

108. Заявка Японии N 52-10433. - 1977.

109. Pat. USA N 4013589 МКИ В 01J 29/06. Franco B., Vittorio F., Bruno N. Process for the preparation of materials having improved mechanical properties and materials obtained thereby. - 1977. Оpubл. 22.03.77.

110. Pat. USA N 4038337 МКИ С 07С 5/52. Giovanni M., Vittorio F., Bruno N. Process for isomerizing alkenes. - 1977. Оpubл. 26.07.77.

111. Pat. USA N 3956186 МКИ В 01J 29/00; В 01J 29/06; В 01J 23/10. Tetsumi I., Hideki H. Alumina coating for solid carriers for catalysts. - 1976. Оpubл. 11.05.76.

112. Ермолина Н.Ф., Табулина Л.В., Эфрос М.Д. Влияние окиси бора на фазовый состав и сорбционные свойства окиси алюминия, полученной из бемита // Вестн АН БССР. Сер. хим. науки. - 1973. - N 3. - С. 5 - 9.
113. Кочеткова Н.В., Анохин В.Н., Перегудов В.А. Износоустойчивый катализатор конверсии метана в кипящем слое // Каталит. конверсия углеводородов. - 1978. - Вып. 4. - С. 44 - 46.
114. Отработка технологии получения сферического алюмооборатного носителя в заводских условиях / В.А. Перегудов, Н.В. Кочеткова, Э.В. Горожанкин, В.Н. Анохин // Науч.-техн. конф. Новомоск. фил. Моск. хим.-технол. ин-та, Новомосковск, 6-11 февр., 1984. - М., 1984. - Ч. 2. - С. 8 - 11.
115. Некоторые свойства оксидного алюмооборатного носителя для катализатора конверсии природного газа / Н.В. Кочеткова, В.А. Перегудов, Л.Г. Бабенкова и др. // Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева. - М., 1980. - С. 7 - 10.
116. Stranick M., Haualla M., Hercules D.M. The effect of boron on the state and dispersion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Catal. - 1987. - Vol. 104, N 2. - P. 396 - 412.
117. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by rare earths // J. Less-Common Metals. - 1990. - Vol.162, N 2. - P. 297 - 308.
118. Bequin B., Garbowski E., Primet M. Stabilization of alumina by addition of lanthanum // Appl. Catal. -1991. - Vol. 75. - P. 119 - 132.
119. Wachowski L. // J. Mater. Chem. Phys. - 1994. - Vol. 37. - P. 29 - 38.
120. Sugunan S., Sherly K.B. Catalytic activity of lanthanum oxide for the reduction of cyclohexanone // Indian J. Chem. A. - 1994. - Vol. 33A, N 10. - P. 937 - 940.
121. Lovve D.M., Gusman M.I., McCarty J.G. Synthesis and characterization of sintering resistant aerogel complex oxide powders // Preprints, Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. 6<sup>th</sup> Int. Symp. Sept. 5 - 8, 1994, Louvain-la-Neuve (Belgium). - 1994. - Vol. 1. - P. 39 - 46.
122. Characterization of lanthanum-modified  $\gamma$ -alumina by X-Ray photoelectron spectroscopy and carbon dioxide adsorption / L.P. Haack, J.E. de Vries, K. Otto, M.S. Chattha // Appl. Catal. A. - 1992. - Vol. 82. - P. 199 - 214.
123. Characterization of high-temperature calcined lanthanum-modified alumina by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction / L.P. Haack, C.R. Peters, J.E. de Vries, K. Otto // Ibid. - Vol. 87. - P. 103 - 108.
124. Dispersion studies on the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / M. Bettman, R.E. Chase, K. Otto, W.N. Weber // J. Catal. -1989. - Vol. 117. - P. 447 - 454.
125. Church J.S., Cant N.W., Trimm D.L. Stabilization of aluminas by rare earth and alkaline earth ions // Appl. Catal. A. - 1993. - Vol. 101. - P. 105 - 116.
126. Thermal stabilization of high surface area alumina / H.E. Schaper, E.B.M. Doesburg, H.M. De Korte Paulus, L.L. van Reijer // Solid state Ionics. - 1995, 16: Solid State React. Inorg. Solids. Proc. Int. Symp., Wegeningen., Febr. 21 - 22, 1985. - P. 261 - 265.
127. The Influence of high partial steam pressures on the sintering of lanthanum oxide doped gamma alumina / H.E. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg, L.L. van Reijen // Appl.Catal. - 1984. - Vol. 9. - P. 129 - 134.
128. Tijburg I.I.M. Preparation and properties of thermastable alumina supported copper catalysts. OMI Grafisch Bedrijf, Netherlands. - 1989. - 198 p.
129. Термостабильность системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина, В.А. Ушаков и др. // Кинетика и катализ. - 1996. - Т. 37, N 1. - С. 116 - 123.
130. Термостабильность системы CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина, В.А. Ушаков и др. // Там же. - С. 124 - 129.
131. Влияние лантана и церия на структурно-механические свойства Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина, В.А. Ушаков и др. // Там же. - 1997. - Т. 38, N 1. - С. 128 - 132.

132. Bequin B., Garbowski E., Primet M. Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition // J. Catal. - 1991. - Vol. 127. - P. 595 - 604.
133. Пат. N 50-23391 Япония кл. 13(9) G02(D01J 21/04). Судзуки Хикори, Йо-сида Аkitоси, Кумагая Йосико. Приготовление носителя катализатора из окиси алюминия. - Заявл. 14.11.70, опубл. 7.08.75.
134. Изучение формирования структуры и активных фаз в алюмоникельмолибденовых катализаторах. I. Влияние добавок SiO<sub>2</sub> и цеолита на свойства оксида алюминия - носителя катализаторов гидроочистки / Г.Д. Чукин, В.Г. Сидельниковская, С.А. Сурин, В.И. Квашонкин // Кинетика и катализ. - 1990. - Т. 31, N 2. - С. 503 - 508.
135. Дергапутская А.А., Калиновская И.Н., Алагин Б.Г. Проблемы формирования и регулирования поликристаллической структуры волокон оксида алюминия // Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов. Всесоюз. конф. Запорожье, 1986. - Ч. 1. - С. 67 - 68.
136. Murrell L.L., Dispenziere N.C. Silica-stabilized aluminas resistant to vanadium attack under severe high-temperature conditions // J. Catal. - 1988. - Vol. 111, N 2. - P. 450 - 452.
137. Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Исмагилов З.Р. Проблемы дезактивации катализаторов: Тез. докл. 11 Всесоюз. совещ. - Уфа, 1989. - Ч. 1. - С. 18 - 19.
138. A new support material for catalytic combustion above 1000°C / S. Matsuda, A. Kato, M. Mizumoto, H. Yamashita // Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis, Berlin, V. IV, Verlag Chemie, Weinheim. - 1984. - P. 879 - 889.
139. Пат. N 4902664 США, МКИ B01J 23/00. Chung-Zong W. Thermally stabilized catalysts containing alumina and methods of making the same. - Оpubл. 20.02.90.
140. Пат. N 3173883 США, МКИ B01J 23/00. Method for producing attrition resistant sorptive alumina particles / E. Cornelius, R. Graig, H. Shabaker.
141. А.с. СССР N 223063, МПК B01J. Способ приготовления катализатора - никель на окиси алюминия для конверсии природного газа / В.В. Веселов, Н.П. Гапенко, Т.А. Леванюк и др. // Ин-т газа АН УССР. - Оpubл. 17.12.1968.
142. А.с. СССР N 382323, МКИ B01J 11/32. Катализатор для конверсии углеводородов / Ю.Д. Шестаков, В.П. Семенов, Б.П. Корнилов, Е.Г. Кулагина. - Оpubл. 20.02.1979.
143. Пат. N 1028753 Великобритания, кл. B1E, C5E (B01i). Pavies Phineas, Stone Cecil Michael. Improvements and relating to catalyst supports and catalytic composition for use in the steam reforming of hydrocarbons / Imperial Chemical Industries LTD. - Заявл. 3.09.62, опубл. 4.05.66.
144. Леванюк Т.А., Черная Г.А. // Хим. технология. - Киев. - 1979. - N 6. - С. 34 - 36.
145. Высокотемпературный катализатор конверсии природного газа / В.В. Веселов, Н.П. Гапенко, В.С. Кирпичев и др. // Катализ и катализаторы. - Киев. - 1971. - N 8. - С. 68 - 76.
146. Stingl Peter, Hausner Hans // CFI / Ber. DKG. - 1985. - Vol. 62, N 8. - P. 364 - 376.
147. Nukherjee D.K., Samaddar B.N. // Trans. Indian. Ceram. Soc. - 1993. - Vol. 48, N 2. - P. 23 - 27, 35.
148. Effect of a liquid phase on the morphology of grain growth in alumina / Wolfgang A. Kaysser, Marianne Sprissler, Corol A. Handwerker, John E. Blendell // J. Amer. Ceram. Soc. - 1987. - Vol. 70, N 5. - P. 147 - 153.
149. Pelen J.G.J. // Sinter. and Catal., N.-Y.: London, 1975. - 123 p.
150. Заявка N 54-45693 Япония, кл. 13(9) G02(B01J 21/10). Мураки Хидзаки, Фудзитаки Йосиясу. Носитель типа алюмината магния, содержащий шпинель. - Заявл. 19.09.77, опубл. 11.04.79.



151. Заявка N 55-40973, МКИ C01F7/02. Снам Прочетти. Способ получения окиси алюминия с повышенными термохимическими свойствами. - Оpubл. 27.11.80.
152. Yeshurun Y., Rosenberg Z., Brandon D.G., Travitzky N.A. // Proc. Int. Ceram., Jerusalem Dec. 16 - 20, 1984. - Mater. Sci. and Eng. - 1985. - Vol. 71. - P. 71 - 75.
153. Заявка N 53-118289 Япония НКИ 13(9)602, МКИ B01J 21/04. Иватани сангё К.К. Способ получения носителя катализатора на основе окиси алюминия. - Оpubл. 29.11.78.
154. Решение о выдаче патента РФ по заявке N 94007256. Способ получения сферического активного оксида алюминия / Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Исмагилов З.Р., Красильникова В.А.
155. Корябкина Н.А. Научные основы приготовления и разработки способа получения высокопрочных магнийсодержащих алюмооксидных носителей: Дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск. - 1993. - 191 с.
156. Influence of the method of alumina modification on formation of low-temperature solid solution in magnesia-alumina systems / N.A. Koryabkina, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina et al. // Appl. Catal. - 1991. - Vol. 72. - P. 63 - 69.
157. Влияние способа модифицирования оксида алюминия на формирование низкотемпературных твердых растворов в алюмомагниеиых системах / Н.А. Корябкина, З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина и др. // Кинетика и катализ. - 1991. - Т. 32. - С. 1013 - 1017.
158. Исследование алюмомагниеиой системы методом термического анализа / Н.А. Корябкина, Г.С. Литвак, Р.А. Шкрабина, З.Р. Исмагилов // Там же. - 1993. - Т. 34, N 5. - С. 913 - 915.
159. Application of the method of X-Ray microprobes for study of structural and Mechanical properties of spherical alumina supports / Z.R. Ismagilov, N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, J.A. Ovsyannikova // Abstracts for 7<sup>th</sup> Int. Symp. On Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, May 17 - 21, 1992, Tokyo, Japan. - P. 504-505.
160. Study of structural and mechanical properties of granulated alumina supports using X-Ray microprobes / I.A. Ovsyannikova, G.I. Goldenberg, N.A. Koryabkina et al. // Appl. Catal. - 1989. - Vol. 55. - P. 75 - 80.
161. Ушаков В.А., Мороз Э.М. Рентгенографическое исследование оксидов алюминия. II. Полнопрофильный рентгеновский анализ низкотемпературных форм // Кинетика и катализ. - 1985. - Т. 26, N 5. - С. 968 - 972.
162. Ушаков В.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. Рентгенографическое исследование оксидов алюминия. III. Анализ структур различных оксидов алюминия рентгеновским методом радиального распределения атома // Там же. - С. 1200 - 1206.
163. Synthesis of a mechanically strong and thermally stable alumina support for catalysts used in combustion processes / N.A. Koryabkina, R.A. Shkrabina, V.A. Ushakov, Z.R. Ismagilov // Catal. Today. - 1996. - Vol. 29. - P. 427 - 431.
164. Кириченко О.А. Исследование стабильности структурно-механических свойств катализаторов в условиях сжигания топлив и разработка оксидных алюмомагнийхромовых катализаторов для КГТ: Дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 1986. - 190 с.
165. Adsorption-contact method of drying of thermolable materials / I.Zh. Zainieva, R.A. Shkrabina, Z.R. Ismagilov, V.F. Komarov // Techn. Today. - 1991. - N 2. - P. 110 - 113.
166. А.с. СССР N 1462557, кл. B01J 23/86, B01D 53/36. Катализатор для сжигания газовых выбросов в нестационарном режиме / З.Р. Исмагилов, Г.Б. Баранник, В.А. Суриков и др.

167. Пат. РФ N 1829182. Способ приготовления катализатора для получения серы из сероводорода / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина и др. - Оpubл. 13.10.82.

168. Пат. РФ N 20335221. Способ приготовления катализатора для получения серы из сероводорода / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.М. Добрынкин и др. - Оpubл. 20.05.95.

169. Porous structure of alumina ceramic support for gas separation membranes. Part. 1. Preparation and study of extrusion masses / R.A. Shkrabina, B. Bonekamp, P. Pex et al. // React. Kinet. Catal. Lett. - 1995. - Vol. 54, N 1. - P. 181 - 192.

170. Porous structure of alumina ceramic support for gas separation membranes. - Part. 11. Study of porous structure of ceramic composition / R.A. Shkrabina, Z.R. Ismagilov, B. Bonekamp et al. // Ibid. - P. 193 - 201.

171. Porous alumina as support of catalysts and membranes. Preparation and study / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, A.A. Kirchanov et al. // Ibid. - 1997. - Vol. 60, N 2. - P. 225 - 231.

172. Synthesis and study of honeycomb monolithic catalyst for catalytic combustion / G.V. Chernich, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, A.V. Kalinkin // Proceed 3<sup>rd</sup> Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control: Preprints. - April 20 - 22. - Brussel, 1994. - Vol. 2. - P. 245 - 252.

173. Preparation and study of thermally stable washcoat aluminas for automotive catalysts / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina et al. // Proceed 4<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control: Preprints. - April 9 - 11. - Belgium: Brussel, 1997. - Vol. 2. - P. 255 - 258.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 3  |
| Глава 1. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ .....   | 4  |
| 1.1. Классификация гидроксидов и оксидов .....   | 4  |
| 1.2. Особенности дегидратации гиббсита.....  | 5  |
| Глава 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОГО ГИДРОКСИДА<br>АЛЮМИНИЯ.....   | 8  |
| 2.1. Традиционные технологии .....   | 8  |
| 2.2. Новые технологии .....  | 9  |
| Глава 3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ.....   | 16 |
| 3.1. Окатывание .....  | 16 |
| 3.2. Газофазная грануляция (распылительная сушка).....   | 17 |
| 3.3. Жидкофазные методы формования .....   | 17 |
| 3.3.1. Масляное формование .....   | 17 |
| 3.3.2. Углеродородно-аммиачное формование .....  | 17 |
| Глава 4. РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СФЕРИЧЕСКОГО<br>$\gamma$ - $Al_2O_3$ - НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ<br>В ДВИЖУЩЕМСЯ ИЛИ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ..... | 24 |
| 4.1. Методы оценки механической прочности гранул .....   | 24 |
| 4.1.1. Влияние свойств исходного гидроксида на механическую<br>прочность носителей .....   | 27 |
| 4.1.2. Влияние условий формования на прочность.....  | 39 |
| 4.2. Термическая стабильность и методы ее оценки.....  | 41 |
| 4.3. Основные методы регулирования пористой структуры.....   | 46 |
| Глава 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК МЕТОД<br>РЕГУЛИРОВАНИЯ ЕГО ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ .....   | 53 |
| 5.1. Системы $La/Al_2O_3$ , $Ce/Al_2O_3$ , $Si/Al_2O_3$ .....  | 53 |
| 5.2. Системы $Mg/Al_2O_3$ , $Ca/Al_2O_3$ .....   | 59 |
| 5.3. Оксид алюминия, содержащий двойные добавки .....  | 61 |
| 5.3.1. Системы $Mg-La/Al_2O_3$ и $Mg-Ce/Al_2O_3$ и их свойства.....  | 62 |
| 5.3.2. Система $Si-La/Al_2O_3$ .....   | 67 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....   | 70 |
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....  | 71 |
| ЛИТЕРАТУРА .....   | 72 |

Зинфер Ришатович Исмагилов  
Римма Ароновна Шкрабина  
Наталья Анатольевна Корябкина

АЛЮМООКСИДНЫЕ НОСИТЕЛИ: ПРОИЗВОДСТВО, СВОЙСТВА  
И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЗАЩИТЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Аналитический обзор

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Word 7.0 for Windows 95.  
Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калюжной.

Подписано в печать 10.04.98.      Формат 60x84/16.

Бумага писчая.      Ротапринт.      Усл. печ. л. 4,88.

Уч.-изд. л. 6,0.      Тираж 300 экз.      Заказ N 73.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.

Типография СО РАН.