

СИНТЕЗ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© А. С. Загузин, А. В. Романенко, М. В. Бухтиярова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: zaguzin@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 26 октября 2019 г.
После доработки 13 марта 2020 г.
Принята к публикации 9 апреля 2020 г.

Исследовано влияние ряда выгорающих добавок, вводимых в состав паст, приготовленных на основе гидроксида алюминия марки Pural SCF-55, и режимов прокаливания образцов на текстурные и прочностные характеристики получаемых оксидов алюминия. Добавки представлены тремя типами сажи: ацетиленовая, Vulcan XC-72 и Katjenblack EC-300J, а также ультрадисперсными алмазами, окисленным графитом, яичным белком и бычьим альбумином. Показано, что введение выгорающих добавок влияет как на мезопористую, так и на макропористую структуру носителя и приводит к формированию транспортных пор размером до 10 мкм. Установлено, что прокаливание сформованных гранул гидроксида алюминия, включающих рассматриваемые сажи, на воздухе при 600°C с предварительным подъемом температуры до 450°C в среде аргона позволяет обеспечить получение Al₂O₃ с более высокими показателями прочности на раздавливание.

Ключевые слова: оксид алюминия; углерод; сажа; выгорающие добавки; псевдобемит

DOI: 10.31857/S0044461820080022

Оксиды алюминия находят широкое применение в качестве сорбентов и осушителей. Неуклонно возрастает доля их потребления в составе компонентов катализаторов, прежде всего в качестве носителей для таких процессов нефтепереработки, как гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка, а также для процессов дегидрирования легких углеводородов. Это обусловлено возможностью целенаправленного формирования разнообразных модификаций оксида алюминия (γ -, η -, θ -Al₂O₃ и др.) с требуемыми текстурными, прочностными характеристиками и заданным состоянием поверхности, обеспечивающих получение эффективных катализаторов (активность, селективность, термическая, коррозионная стойкость) для разрабатываемых процессов.

Характер протекания химических процессов с участием нанесенных катализаторов в значительной мере определяется пористой структурой используемого носителя, которая может быть представлена микро-, мезо- и макропорами. Условно к микро- и мезопорам, в которых происходят основные каталитические превращения, относят поры размером менее 2 и 2–50 нм соответственно, а к макропорам — транспортные поры размером более 50 нм [1].

В каталитических процессах с участием «больших» молекул при локализации значительной доли активного компонента в микропорах и на поверхности узких мезопор возникают диффузионные ограничения. Поэтому для повышения эффективности катализаторов необходимо либо разрабатывать сложные

методики, снижающие долю частиц, формирующихся в узких порах при нанесении активного компонента, либо использовать мезо- и макропористые носители с большим размером мезопор. Следует отметить, что во втором случае могут проявляться негативные эффекты, связанные с уменьшением удельной поверхности и прочностных характеристик катализатора. Поэтому исследования, направленные на разработку оксидных носителей, обладающих высокими показателями удельной поверхности и прочности с заранее заданными текстурными характеристиками, представляются актуальными.

Из анализа литературных данных по изучению отдельных стадий приготовления оксидов алюминия следует, что свойства различных модификаций Al_2O_3 в значительной степени определяются свойствами исходных гидроксидов [2–4]. Поэтому при разработке методик по приготовлению оксидов алюминия с заданными микроструктурными, текстурными и прочностными характеристиками большое внимание уделяется стадии получения гидроксидов, различающихся размером и морфологией частиц, типом их агрегации, а также характером и прочностью связи между частицами и их агрегатами. Перспективным подходом к приготовлению таких гидроксидов является гидро-термальный синтез в автоклаве при 120–200°C из смесей сульфата алюминия с мочевиной и другими добавками в присутствии воды. При этом использование в качестве добавок полигликолей [5], лимонной кислоты [6] и гексаметилентетрамина [7] позволяет после стадии прокаливания гидроксида синтезировать оксиды алюминия с развитой поверхностью мезо- и макропор.

Другим эффективным подходом к регулированию текстурных характеристик является введение в состав гидроксидов добавок, выгорающих при прокаливании образцов. В качестве таких добавок используют органические кислоты [8, 9], высокомолекулярные спирты [10, 11], полимерные микросферы [12], микрокристаллическую целлюлозу [13], крахмал [14], углеродные материалы [10, 15, 16] и полимеры [17, 18]. Введение таких материалов в состав реакционной смеси на стадии приготовления гидроксидов или в пасты, полученные из гидроксидов, позволяет в широком интервале изменять соотношение размеров пор Al_2O_3 при варьировании типа добавки и режима прокаливания носителя. В значительной мере при введении твердых выгорающих добавок размер генерируемых пор будет определяться формой и размером этих частиц и их агрегатов. Так, высокомолекулярные спирты и сажи увеличивают размер мезопор [10], тогда как введение целлюлозы со средним размером частиц от 20 до 90 мкм способствует развитию макропор [13].

Цель работы — изучение влияния различных типов углеродсодержащих материалов, включая коммерчески доступные сажи, вводимых в состав паст, приготовленных на основе гидроксида алюминия (псевдобемит) Pural SCF-55 фирмы Sasol, на текстурные и прочностные характеристики получаемых оксидов алюминия.

Экспериментальная часть

Синтез носителей. Для получения образцов Al_2O_3 в качестве исходного компонента использовали порошок коммерческого гидроксида алюминия (псевдобемит) Pural SCF-55, предоставленного фирмой Sasol (Германия). Методика синтеза включала подготовку пластической массы, формовку гранул с последующими операциями их сушки и прокаливания.

Пластические массы для формовки получали перемешиванием порошка псевдобемита в дистиллированной воде с использованием лабораторного шнекового смесителя. При приготовлении паст в их состав добавляли пептизатор и выгорающие добавки.

Роль пептизирующей добавки заключается в разрушении контактов между частицами гидроксида алюминия. Для этих целей использовали раствор азотной кислоты марки ос.ч. в молярном отношении $HNO_3/Al_2O_3 = 0.1$. Выгорающие добавки представлены тремя типами сажи: термическая ацетиленовая сажа (Acetylene black), печная Вулкан (Vulcan XC-72) и печная Katjenblack EC-300J, а также ультрадисперсными алмазами и окисью графита. Их выбор обусловлен тем, что указанные углеродные материалы различаются размером первичных частиц и их агрегатов, а сажи являются коммерчески доступными. Для сравнения помимо углеродных материалов в качестве выгорающих добавок взято два типа белков: яичный белок и бычий альбумин. В пересчете на оксид алюминия массовая доля вводимых добавок составила 1% для окисленного графита, яичного белка и бычьего альбумина и 10% для всех остальных добавок.

Приготовленные пасты загружали в лабораторный плунжерный экструдер и продавливали через фильеру с диаметром отверстий 3.0 мм. Полученные экструдаты сушили 15–20 ч при комнатной температуре на воздухе, затем еще 16 ч при 110°C. Для того, чтобы обеспечить выгорание введенных добавок, высушенные образцы прокалывали в муфельной печи при 600°C в течение 8 ч. Нагрев осуществляли со скоростью 5 град·мин⁻¹ с промежуточной выдержкой образцов в течение 1 ч при температуре 300°C. Отдельные образцы после сушки на воздухе при 110°C прокалывали в проточном реакторе в токе

аргона: 1 ч при 300°C и 1 ч при 450°C. Операции, связанные с дальнейшим повышением температуры, проводили в муфельной печи на воздухе.

Методы исследования. Текстурные характеристики материалов, используемых в качестве выгорающих добавок, и получаемых оксидных носителей определяли по физической адсорбции N₂ при 77 К с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA, USA). Перед анализом образцы выдерживали при давлении 1·10⁻³ мм рт. ст. при температуре 150°C в течение 4 ч. Расчет удельной площади поверхности (*S*_{БЭТ}) осуществляли из анализа адсорбционной ветви изотермы методом Брунауэра–Эммета–Теллера в области относительных давлений 0.05–0.20, а суммарный объем пор (*V*_Σ) — по величине адсорбции N₂ при *P/P*₀ = 0.98. Значения объема пор размерами от 17 до 3000 Å вычисляли по адсорбционной (*V*_{адс}) и десорбционной (*V*_{дес}) ветвям гистерезиса капиллярной конденсации азота в соответствии с моделью Баррета–Джойнера–Халенды. Средний диаметр пор (*D*_{ср}) вычисляли как $D_{ср} (\text{Å}) = 4V_{\Sigma}/S_{БЭТ}$.

Механическую прочность на раздавливание (*P*) вычисляли как отношение усилия (кг), необходимого для разрушения гранулы образца по образующей между двумя параллельными плоскостями, к площади сечения гранулы $S = DH$ (см²) по формуле P (кг·см⁻³) = NA/S , где *N* — показания индикатора, *A* — калибровочный коэффициент, *D* и *H* — диаметр и длина гранулы соответственно. При этом значение *P* определялось как среднее значение механической прочности, вычисленной при разрушении не менее 30 гранул.

Морфологические характеристики частиц выгорающих добавок и характер генерируемых ими пор оценивали методом растровой электронной микроскопии

с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1430.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в монохроматическом излучении CuK_α (λ = 1.5418 Å) в интервале углов 5–80° по 2θ. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера.

Обсуждение результатов

Микрофотографии частиц используемых в работе углеродных материалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 1, а их сравнительные характеристики — в табл. 1. Представленные на рис. 1 изображения дают представления о форме и размере первичных частиц, их агрегатов и вторичных структур. Видно, что первичные частицы сажи имеют сферическую форму. При этом печные сажи уступают ацетиленовой саже по размеру таких частиц, но имеют более высокую удельную поверхность, что согласуется с литературными данными [19, 20]. Вторичные структуры сажи представляют собой объемные разветвленные структуры, включающие рыхлые агломераты размером более 1 мкм. Порошки окисленного графита (рис. 1, з) состоят из плоских частиц, которые могут достигать в длину более 200 мкм. Ультрадисперсные алмазы представлены плотными объемными частицами неправильной формы размерами от 100 нм до 50 мкм (рис. 1, д). Первичные белковые глобулы бычьего альбумина и яичного белка, по данным производителей, имеют средние размеры около 20 и 10 нм соответственно.

Термическая стабильность использованных сажи увеличивается в ряду Katjenblack EC-300J

Таблица 1
Характеристики выгорающих добавок

Выгорающая добавка	Удельная площадь поверхности <i>S</i> _{уд} , м ² ·г ⁻¹	Диаметр первичных частиц, нм
Ацетиленовая сажа	51	90–190
Сажа Вулкан	210	40–140
Ультрадисперсные алмазы	300	100–200
Katjenblack EC-300J	858	15–40
Окисленный графит	231	100–740
Бычий альбумин	—	~20
Яичный белок	—	~10

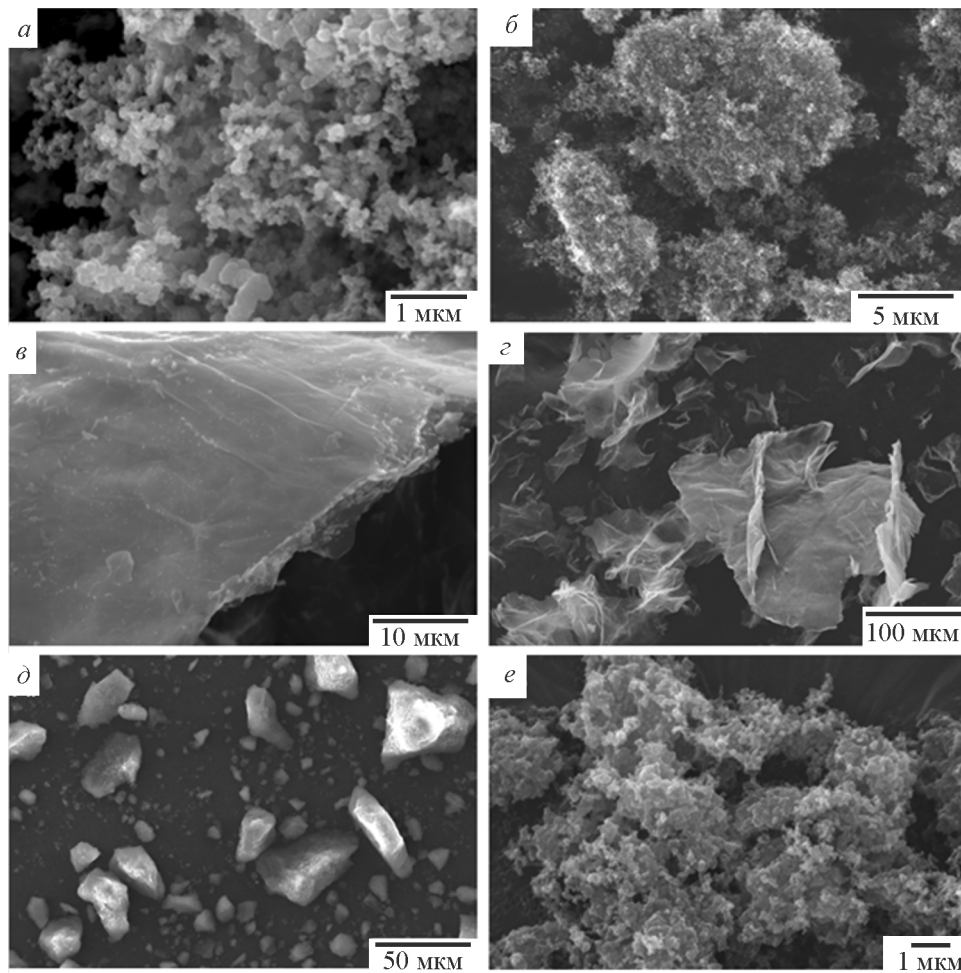


Рис. 1. Изображения частиц углеродных материалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: ацетиленовая сажа (а), Katjenblack EC-300J (б), окисленный графит (в, з), ультрадисперсные алмазы (д), Вулкан (е).

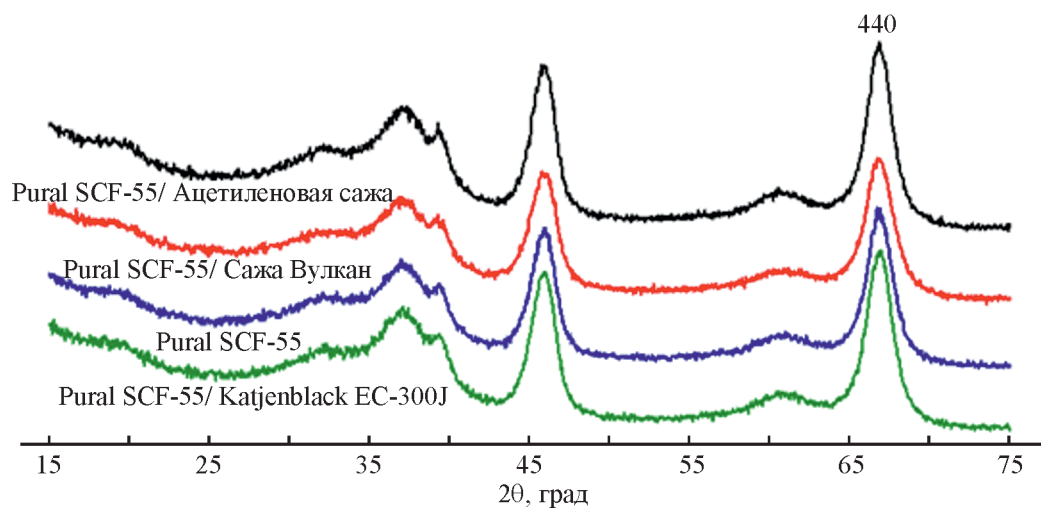


Рис. 2. Рентгенограммы образцов оксидов алюминия.

Таблица 2
Сравнение прочностных характеристик образцов оксида алюминия

Предшественник оксида алюминия	Прочность на раздавливание P , кг·см ⁻³	
	прокаливание на воздухе	промежуточное прокаливание в атмосфере Ar
Pural SCF-55	63.7	53.0
Pural SCF-55/Katjenblack EC-300J	72.6	78.1
Pural SCF-55/Ацетиленовая сажа	48.9	88.0
Pural SCF-55/Сажа Вулкан	56.8	86.9
Pural SCF-55/Ультрадисперсные алмазы	57.1	49.9
Pural SCF-55/Окисленный графит	52.9	52.6
Pural SCF-55/Яичный белок	34.4	38.1
Pural SCF-55/Бычий альбумин	53.9	53.9

($S_{уд} = 858 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) < сажа Вулкан ($210 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) < ацетиленовая сажа ($51 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). При формировании оксида алюминия на заключительной стадии прокаливания в муфельной печи экструдаты выдерживали в течение 8 ч при 600°C . Такой режим обеспечивал полное выгорание саж (контроль по цвету гранул), в том числе и термически стойкой ацетиленовой сажи.

Для всех образцов на рентгенограммах (рис. 2) наблюдаются пики, характерные для фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а средние размеры (ОКР) первичных частиц оксида алюминия, вычисленные из полуширины пика 440, близки и находятся в пределах 5.1–5.7 нм.

Экспериментальные значения прочности образцов (табл. 2) в зависимости от природы вводимой выгорающей добавки и режима прокаливания изменяются от 34 до $88 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-3}$. Так, в режиме прокаливания на воздухе самые прочные гранулы были получены при использовании сажи Katjenblack EC-300J. Применение саж с более высокой термической стойкостью (сажа Вулкан, ацетиленовая сажа), представленных первичными частицами большего размера, привело к снижению прочности образцов относительно оксида алюминия, приготовленного непосредственно из гидроксида Pural SCF-55. Такой результат может быть обусловлен возможностью получения в присутствии сажи Katjenblack EC-300J однородных «гомогенных» паст для формовки с высокой концентрацией контактирующих друг с другом микрокристаллитов гидроксида. Как было сказано выше, окисленный графит и ультрадисперсные алмазы состоят из протяженных плоских частиц и крупных объемных агрегатов соответственно (рис. 1). При выгорании они оставляют большие пустоты, что препятствует формированию новых контактов и способствует снижению прочности образцов.

При обсуждении факторов, оказывающих влияние на прочность получаемых гранул, следует учитывать, что формирование жесткого каркаса гранул при подъеме температуры на воздухе сопровождается помимо фазовых переходов выделением продуктов взаимодействия пептизатора (HNO_3) и выгорающих добавок с кислородом воздуха. При использовании в составе формируемых паст белков в качестве выгорающих добавок могут возникнуть дополнительные проблемы, связанные с контролем степени набухания и частичного растворения белковых глобул.

При синтезе серии носителей также был использован режим предварительной прокалики предшественника оксида алюминия в токе аргона, препятствующий удалению выгорающих добавок при подъеме температуры до 450°C . В этой серии (табл. 2) значительное увеличение прочности на раздавливание наблюдается для всех трех типов используемых коммерческих саж — Katjenblack EC-300J, ацетиленовая сажа, сажа Вулкан. Прочность таких образцов оказалась выше прочности гранул, прокаленных на воздухе. Такое увеличение прочности может быть связано с тем, что в этих условиях жесткий каркас оксида алюминия может быть сформирован до начала выгорания введенных объемных углеродсодержащих материалов.

Анализ изотерм адсорбции–десорбции азота для образцов Al_2O_3 , полученных прокаликой гранул на воздухе (рис. 3), и изотерм оксидов, приготовленных в режиме предварительной прокалики в аргоне, показывает, что все образцы относятся к одному типу — мезопористые носители. При этом тип гистерезиса изотерм носителей, приготовленных из гидроксида Pural SCF-55 с выгорающими добавками, показывает, что данные материалы обладают цилиндрическими

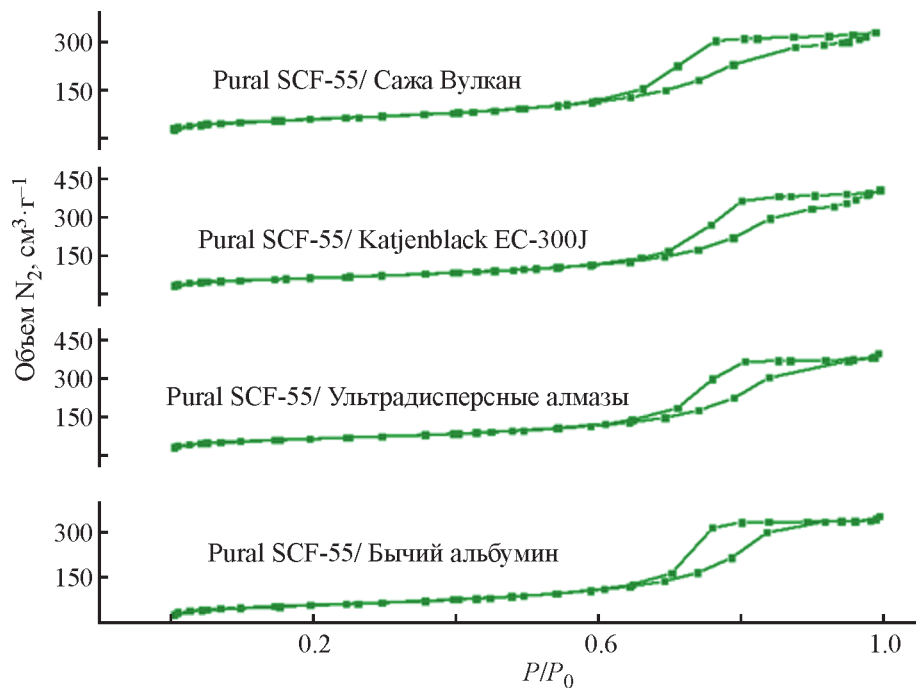


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота (нижняя и верхняя кривые соответственно) для образцов Al_2O_3 , приготовленных прокалкой гранул на воздухе.

порами, т. е. соответствуют тому же типу гистерезиса, который был определен для оксида, приготовленного без добавок. Аналогичный результат был отмечен в работе [9] при использовании в качестве добавок органических кислот.

Из анализа кривых зависимости объема пор от диаметра ($D_{\text{пор}}$) следует, что введение выгорающих добавок оказывает значительное влияние на пористую структуру получаемых оксидов алюминия. В таких образцах (рис. 4) наблюдается увеличение доли пор диаметром $>80 \text{ \AA}$. Исключением является Al_2O_3 , приготовленный выжиганием сажи Вулкан в режиме прокалывания на воздухе, для которого было зарегистрировано увеличение доли пор размером $<60 \text{ \AA}$. При этом все изменения, касающиеся площади удельной поверхности, суммарного объема и среднего диаметра пор, наблюдаются в области мезопор, т. е. для пор размерами $\leq 50 \text{ нм}$ (рис. 4, б, з). Следует отметить, что анализ текстурных характеристик представленных образцов методом ртутной порометрии с использованием прибора AutoPore IV 9500 Micromeritics Instrument, не выявил наличия пор в интервале размеров 12–15 мкм.

Сравнение полученных результатов (рис. 4, табл. 3) показало, что текстурные характеристики оксидов, полученных из одинаковых паст, могут значительно различаться в зависимости от режима прокалки.

Для оксидов, приготовленных с использованием различных выгорающих добавок в режиме прокалки на воздухе, наблюдается увеличение удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), объема ($V_{\text{дес}}$) и среднего размера ($D_{\text{ср}}$) пор. При этом введение в их состав ацетиленовой сажи приводит к незначительному снижению $S_{\text{БЭТ}}$, а сажи Вулкан — к уменьшению $D_{\text{ср}}$ с 93.3 до 90.5 \AA (рис. 5, а).

Представляло интерес определить, как в зависимости от режима прокалки изменяется распределение пор по размерам для рассматриваемых оксидов алюминия. Для этого их поровое пространство условно было разбито по размерам пор на пять интервалов и для каждого интервала была вычислена доля от общего объема (табл. 3).

Для наглядности оксидные носители, приготовленные в режиме прокалки на воздухе, представлены на рис. 5, б в виде диаграммы в порядке уменьшения доли пор размером $50\text{--}70 \text{ \AA}$. Объемная доля таких пор снижается с 72 (Pural SCF-55 без добавок) до 8% (добавка — ультрадисперсные алмазы). При этом симбатно увеличивается доля пор диаметром $70\text{--}100 \text{ \AA}$ с 10 до 72% соответственно. Для больших размеров пор ($100\text{--}130 \text{ \AA}$) введение выгорающих добавок незначительно увеличивает их долю, а для пор $>130 \text{ \AA}$ (от 13 до 300 нм) их вклад возрастает от 3 до 9%. Все образцы показали тенденцию к снижению доли пор размером $30\text{--}50 \text{ \AA}$ с 15 (Pural SCF-55 без добавок)

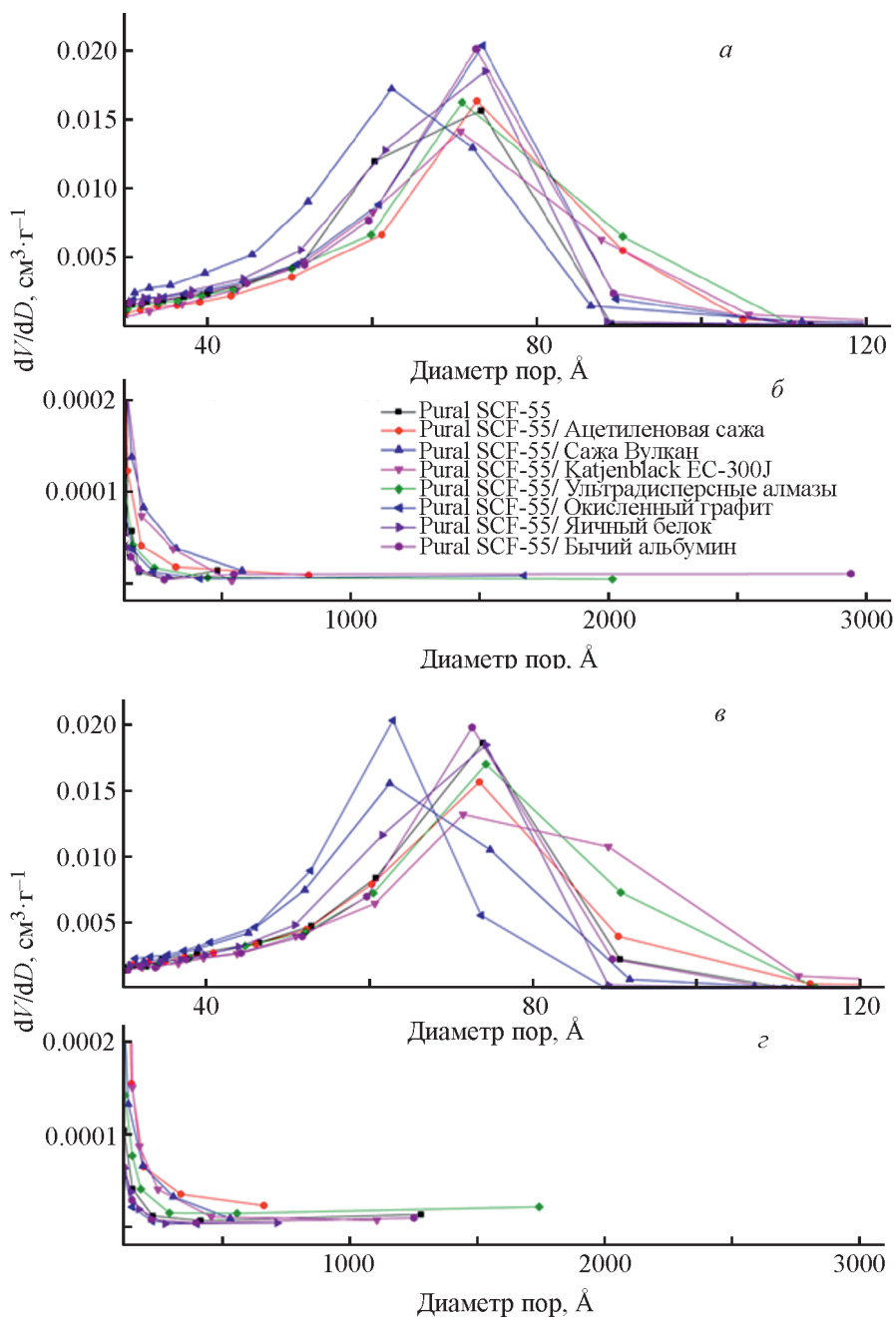


Рис. 4. Зависимость объема пор от диаметра по данным низкотемпературной адсорбции азота: $D_{\text{пор}} = 30\text{--}120 \text{ \AA}$ (а, в), $D_{\text{пор}} = 120\text{--}3000 \text{ \AA}$ (б, г).

Режим прокалики образцов: на воздухе при 600°C в течение 8 ч (а, б); в аргоне до 450°C включительно, затем на воздухе при 600°C в течение 8 ч (в, г).

до 7–13% в зависимости от добавки. Однако если учесть, что суммарный объем пор таких образцов увеличился, то фактически объем пор для этого размерного интервала не изменялся.

Введение стадии предварительной прокалики в токе аргона при синтезе Al_2O_3 из индивидуального гидроксида Pural SCF-55 приводит помимо увеличения прочности такого носителя к росту его удельной пло-

щади поверхности, объема и среднего диаметра пор. Наблюдается снижение объемной доли пор $50\text{--}70 \text{ \AA}$ с 72 до 23% и увеличение доли пор $70\text{--}100 \text{ \AA}$ с 10 до 61%. Для образцов, полученных с использованием выгорающих добавок, текстурные характеристики изменяются более сложным образом. Так, образец с добавкой Katjenblack EC-300J продемонстрировал заметное увеличение объема пор (на 21%) и площа-

Таблица 3

Распределение пор по размерам для образцов Al_2O_3 , приготовленных в режиме прокалки на воздухе

Предшественник оксида алюминия	Площадь поверхности $S_{БЭТ}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Объем пор $V_{дес}$, $cm^3 \cdot g^{-1}$	Доля от общего объема пор, %, от их размера: выделено пять интервалов средних размеров пор, Å					Средний размер пор $D_{ср}$, Å
			30–50	50–70	70–100	100–130	>130	
Pural SCF-55	191.5	0.46	15.2	72.0	9.7	0.4	2.7	93.3
Pural SCF-55*	221.9	0.55	10.2	23.2	61.3	0.4	4.9	98.3
Pural SCF-55/Ацетиленовая сажа	190.8	0.54	12.5	11.0	69.9	1.6	5.0	111.3
Pural SCF-55/Ацетиленовая сажа*	211.7	0.55	9.8	22.7	58.2	1.8	7.4	101.5
Pural SCF-55/Сажа Вулкан	228.5	0.53	12.6	48.0	30.6	1.1	6.6	90.5
Pural SCF-55/Сажа Вулкан*	215.3	0.52	11.0	46.3	36.2	1.7	4.8	94.0
Pural SCF-55/Katjenblack EC-300J	194.8	0.53	6.6	20.4	65.5	3.1	4.4	106.9
Pural SCF-55/Katjenblack EC-300J *	219.8	0.64	6.0	14.8	66.9	5.7	6.6	114.1
Pural SCF-55/Ультрадисперсные алмазы	218.4	0.60	12.7	8.2	71.7	0.4	7.0	108.8
Pural SCF-55/Ультрадисперсные алмазы*	226.5	0.63	8.2	19.4	63.7	0.8	7.9	108.9
Pural SCF-55/Окисленный графит	216.9	0.55	7.7	25.4	60.7	0.4	5.9	100.2
Pural SCF-55/Окисленный графит*	202.6	0.44	14.8	66.0	17.0	0.4	1.8	83.6
Pural SCF-55/Яичный белок	211.1	0.56	8.8	38.1	46.6	0.4	6.1	104.7
Pural SCF-55/Яичный белок*	210.0	0.51	8.6	37.7	49.4	0.4	3.9	94.6
Pural SCF-55/Бычий альбумин	211.3	0.58	8.2	19.7	62.8	0.3	9.0	107.1
Pural SCF-55/Бычий альбумин*	210.8	0.55	8.2	18.6	67.6	0.3	5.3	102.8

* Образцы, предварительно прокаленных в аргоне.

ди удельной поверхности (на 13%) относительно аналогичного образца, не прокаленного в токе аргона. Образец, приготовленный с окисленным графитом, показал снижение объема и среднего размера пор на 20%. Текстуальные характеристики образцов с добавками ацетиленовой сажи, ультрадисперсных алмазов и сажи Вулкан практически не зависят от режима прокалки и находятся в пределах погрешности их измерений. Образцы, приготовленные с использованием белков — яичного белка и бычьего альбумина, показали некоторое уменьшение объема пор (<10%).

Представленные данные согласуются с результатами исследования работы [10], авторы которой показали, что введение в состав бемита сажи carbon black приводит к увеличению в получаемом оксиде алюминия суммарного объема и среднего размера

пор со снижением объема пор радиусом 18–50 Å и увеличением объема пор радиусом 50–100 Å.

Для того чтобы визуальнo оценить эффект от введения выгорающих добавок, с помощью сканирующего электронного микроскопа были получены микрофотографии гранул носителей, приготовленных из Pural SCF-55 и различных выгорающих добавок (рис. 6). Предварительно гранулы раскалывали по диаметру и проводили съемку на их внутренней стороне.

На срезе поверхности образца, полученного из чистого Pural SCF-55, отсутствуют крупные поры, тогда как введение выгорающих добавок в Pural SCF-55 способствует появлению в образцах оксида алюминия макропор разных размеров, вплоть до 10 мкм (см. врезки к рис. 6, б, в). Следует отметить, что форма пор также изменяется и зависит как от размера агре-

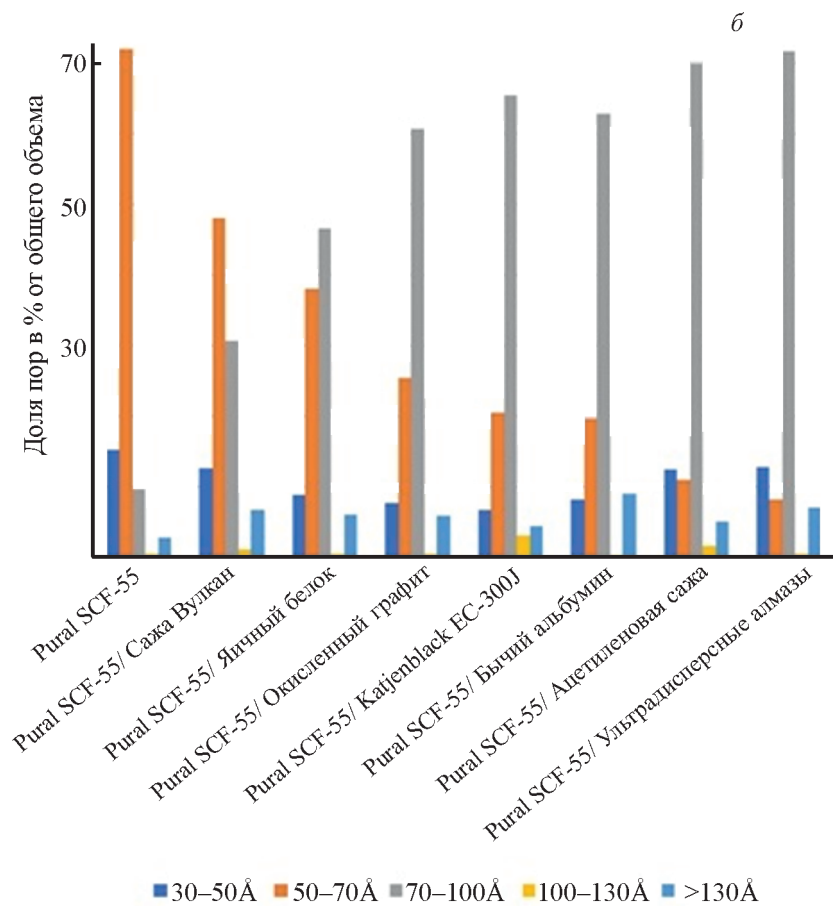
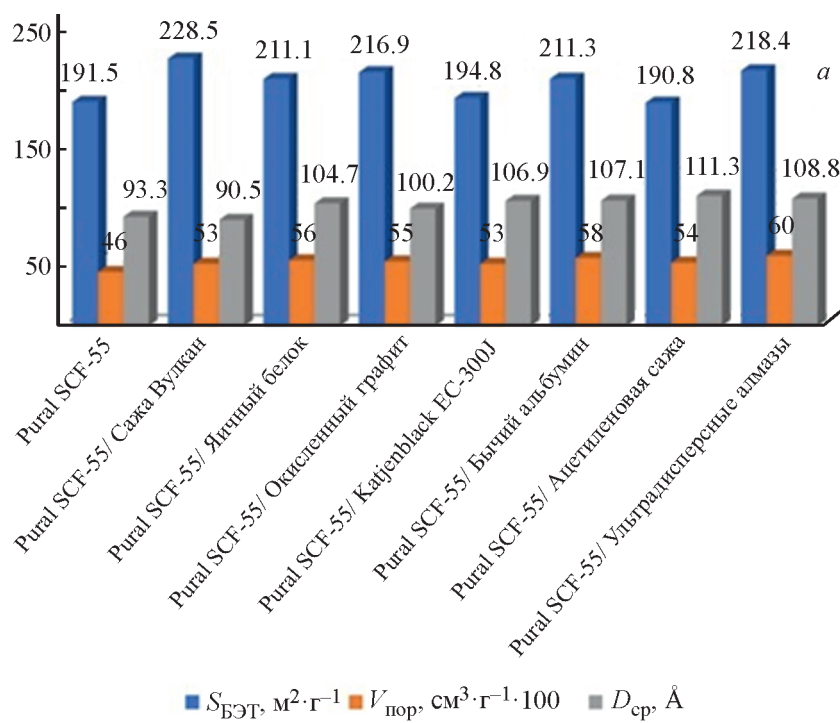


Рис. 5. Текстурные характеристики (а) и диаграмма распределения пор по размерам (б) образцов Al_2O_3 , приготовленных в режиме прокалки на воздухе.

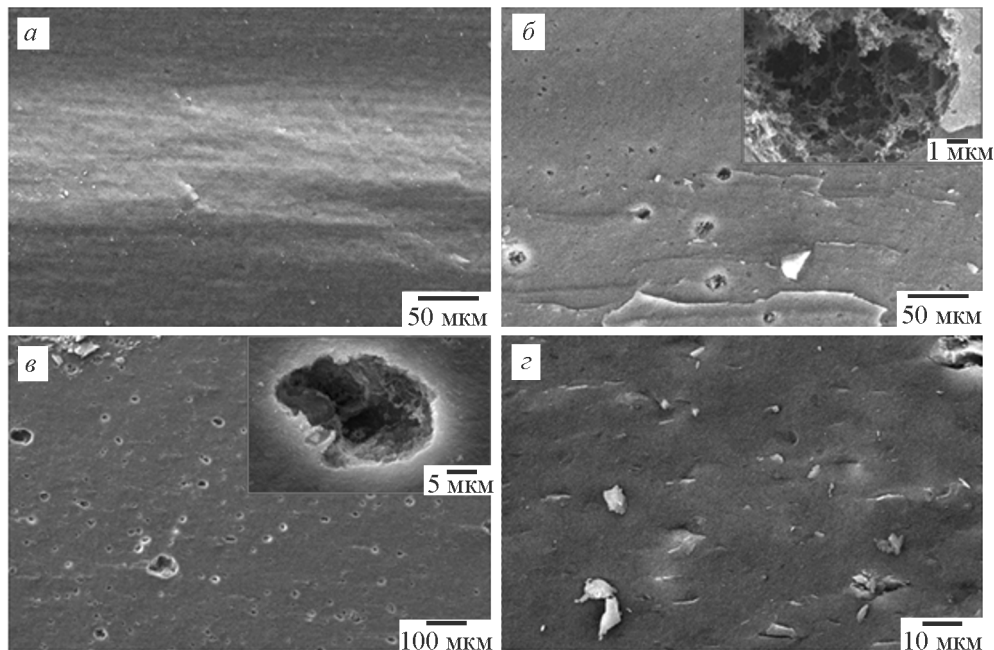


Рис. 6. Микрофотографии поверхности среза гранул, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Образец без добавок (а), с добавкой ультрадисперсных алмазов (б), Katjenblack EC-300J (в), окисленного графита (г). Оксиды прокалены на воздухе при 600°C в течение 8 ч.

готов, так и от типа вводимых добавок. При использовании Katjenblack EC-300J и ультрадисперсных алмазов удается получить глубокие, разветвленные макропоры. Каналы, формируемые при выгорании ультрадисперсных алмазов (рис. 6, б), по диаметру близки к размеру плотных агрегатов их исходных частиц (рис. 1, д). В образце, приготовленном с помощью окисленного графита, наблюдаются узкие поры, соответствующие по форме плоским частицам оксида графита (рис. 1, г). Следовательно, использование углеродных материалов в качестве выгорающих добавок позволяет целенаправленно регулировать не только мезо-, но и макропористую структуру образцов.

Авторами исследования [3] экспериментально показано, что прочностные характеристики получаемых гранул оксида алюминия, приготовленных из различных гидроксидных предшественников, начинают терять прочность при увеличении доли пор размером более 50 нм. В настоящей работе формирование крупных макропор с использованием сажи Katjenblack EC-300J не приводит к снижению прочности получаемых гранул, что может быть связано с их низкой концентрацией в объеме образца.

По ряду позиций рассматриваемый в настоящей работе подход уступает другим разрабатываемым методам целенаправленного регулирования мезо- и макропористой структуры оксидных носителей. В частности, авторам [12] при введении в состав паст

исходных гидроксидов полистирольных микросфер с заданными размерами удается получить достаточно однородные композиты с контролируемым размером макропор до 0.5 мкм. При использовании углеродных выгорающих добавок получаются менее однородные материалы, но с возможностью варьирования размера макропор в более широких пределах. Другими потенциальными преимуществами их использования являются сравнительно низкая стоимость и коммерческая доступность используемых саж.

Выводы

По результатам проведенных исследований обнаружено, что введение сажи марки Katjenblack EC-300J в состав паст, приготовленных из псевдобемита марки Pural SCF-5, позволяет после прокаливания сформованных гранул гидроксида на воздухе при 600°C увеличить прочность получаемого Al_2O_3 на 10%. Такой результат может быть обусловлен возможностью получения в присутствии аморфной сажи с развитой поверхностью однородных «гомогенных» паст для формовки с высокой концентрацией контактирующих друг с другом микрокристаллитов гидроксида. Показано, что предварительная прокалка гранул до температуры 450°C в среде аргона, т. е. в условиях, препятствующих выгоранию углеродной добавки на стадии формирования жесткого каркаса оксида алю-

миния, для всех трех используемых саж (Katjenblack EC-300J, ацетиленовая сажа и сажа Вулкан) приводит к получению носителей с более высокими показателями прочности на раздавливание.

Для оксидов, приготовленных с использованием различных выгорающих добавок в режиме прокалики на воздухе, наблюдается увеличение удельной поверхности, объема и среднего диаметра пор. При этом введение в их состав сажи Вулкан приводит к уменьшению среднего размера пор с 93 до 90 Å, а ацетиленовой сажи — к незначительному снижению удельной площади поверхности. В Al₂O₃, приготовленном из индивидуального Pural SCF-55, объемная доля мезопор размером 50–70 Å составляет 72%, а на поры диаметром 70–100 Å приходится 10%. При этом доля последних возрастает с введением выгорающих добавок. Такие выгорающие добавки, как ацетиленовая сажа, Katjenblack EC-300J, ультрадисперсные алмазы, бычий альбумин и окись графита, позволяют увеличить объем пор диаметром 70–100 Å в 6–7 раз. Включение в состав пластических масс сажи Katjenblack EC-300J и ультрадисперсных алмазов позволяет сформировать Al₂O₃ с системой разветвленных макропор. При этом пустоты, формируемые при выгорании ультрадисперсных алмазов, оказываются по диаметру близкими к размеру плотных агрегатов их исходных частиц, а оксиды, приготовленные с помощью окиси графита, содержат узкие поры, соответствующие по форме плоским частицам оксида графита.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710090-3).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Загужин Александр Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7269-1750>
Романенко Анатолий Владимирович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8165-4193>
Бухтиярова Марина Валерьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5520-6458>

Список литературы

- [1] Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K. Characterization of Porous Solids III, Elsevier, The Netherlands, 1994, P. 2.
- [2] Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций // М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. С. 27–32.
- [3] Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия // Кинетика и катализ. 1966. Т. VII. Вып. 5. С. 859–864.
- [4] Трегубенко В. Ю., Удрас И. Е., Дроздов В. А., Белый А. С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 1. С. 10–17 [Tregubenko V. Y., Udras I. E., Drozdov V. A., Belyi A. S. Effect of pseudoboehmite peptization by organic acids on texture characteristics of obtained aluminum oxides // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 1. P. 9–16. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010022>].
- [5] Li Y., Peng C., Li L., Ra P. Self-assembled 3D hierarchically structured gamma alumina by hydrothermal method // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. N 1. P. 35–39. <https://doi.org/10.1111/jace.12652>
- [6] Dong Y., Xu Y., Zhang Y., Lian X., Yi X., Zhou Y., Fang W. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization // Appl. Catal. A: General. 2018. V. 559. P. 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.007>
- [7] Dong Y., Yu X., Zhou Y., Xu Y., Lian X., Yi X., Fang W. Towards active macro-mesoporous hydrotreating catalysts: Synthesis and assembly of mesoporous alumina microspheres // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. N 7. P. 1892–1904. <https://doi.org/10.1039/C7CY02621H>
- [8] Кузнецова Т. Р., Баркатина Е. Н. Синтез пористого оксида алюминия в растворе поверхностно-активных веществ в присутствии олеофильных веществ // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 127–131.
- [9] Liu Q., Wang A., Wang X., Zhang T. Mesoporous γ -alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. V. 92. N 1–3. P. 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.12.012>
- [10] Kumar M., Lal B., Singh A., Saxena A. K., Dangwal V. S., Sharma L. D., Dhar G. M. Control of mesoporosity in alumina // Indian J. Chem. Technol. V. 8. 2001. P. 157–161.
- [11] Huang B., Bartholomew C. H., Woodfield B. F. Facile structure-controlled synthesis of mesoporous γ -alumina: Effects of alcohols in precursor formation

- and calcinations // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 177. P. 37–46.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.013>
- [12] *Semeykina V. S., Polukhin A. V., Lysikov A. I., Kleymenov A. V., Fedotov K. V., Parkhomchuk E. V.* Texture evolution of hard-templated hierarchically porous alumina catalyst in heavy oil hydroprocessing // *Catal. Lett.* 2019. V. 149. N 2. P. 513–521. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2646-3>
- [13] *Rhee Y. W., Guin J. A.* Preparation of alumina catalysts supports and NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Korean J. Chem. Eng.* 1993. V. 10. N 2. P. 112–123.
<https://doi.org/10.1007%2F02697403>
- [14] *Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А.* Алумооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды // *Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы.* 1998. № 50. С. 1–80.
- [15] *Yilmaz S., Kutmen-Kalpakli Y., Yilmaz E.* Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol–gel method // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. N 5. P. 2029–2034.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.11.006>
- [16] *Liu Y., Chae H. G., Choi Y. H., Kumar S.* Effect of carbon nanotubes on sintering behavior of alumina prepared by sol–gel method // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. N 5. P. 6579–6587.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.112>
- [17] *Zarezadeh-Mehrzi M., Afshar Ebrahimi A., Rahimi A.* Preparation of extruded alumina with suitable crushing strength and good stability // *Scientia Iranica.* 2018. V. 25. N 3. P. 1434–1439.
<https://doi.org/10.24200/sci.2018.20337>
- [18] *Bleta R., Alphonse P., Pin L., Gressier M., Menu M. J.* An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline γ -Al₂O₃ with high porosity: From stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 367. N 1. P. 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.087>
- [19] *Donnet J.-B., Bansal R. C., Wang M.-J.* *Carbon Black.* Marcel Dekker, New York, 1993. P. 258–259.
- [20] *Романенко А. В., Симонов П. А.* Углеродные материалы и их физико-химические свойства / *Промышленный катализ в лекциях* / Под ред. А. С. Носкова. М.: Калвис, 2007. Вып. 7. С. 24–25.
-