

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20170614

Влияние остаточной влажности оксида алюминия на химизм его хлорирования тетрахлористым углеродом

С. А. ЯШНИК¹, Н. В. ШИКИНА¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, А. В. ИЩЕНКО¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}, А. С. НОСКОВ¹¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: yashnik@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия

E-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Проведено сравнительное исследование химического состава хлорированного оксида алюминия, полученного хлорированием низкотемпературных модификаций оксида алюминия тетрахлористым углеродом, и его морфологических, текстурных, структурных и кислотных свойств. Показано, что остаточная влажность оказывает существенное влияние на перечисленные свойства хлорированного оксида алюминия в силу изменения химизма реакции между тетрахлористым углеродом, выделяющимися парами воды и кислотными центрами оксида алюминия.

Ключевые слова: хлорированный оксид алюминия, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, тетрахлористый углерод

ВВЕДЕНИЕ

Кислотные свойства поверхности хлорированного оксида алюминия, которые определяют активность, селективность и стабильность его катализитического действия в реакциях низкотемпературной гидроизомеризации и алкилирования углеводородов $\text{C}_4\text{-C}_6$ [1–3], зависят от содержанием хлорид-ионов и их локализации на поверхности $\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$ [4, 5]. Содержание хлорид-ионов в катализаторах $\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$ определяется условиями синтеза, в частности природой хлорсодержащего соединения и температурой хлорирования. Однако анализ результатов работ [3, 5–9] показывает, что содержание хлора в образцах $\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$, полученных при одинаковой температуре взаимодействия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с тетрахлористым угле-

ром CCl_4 и соляной кислотой HCl , сопоставимо и составляет 2–3 центра/ nm^2 [9–11], тогда как кислотные свойства поверхности хлорированного оксида алюминия отличаются. Взаимодействие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с неорганическим Cl -содержащим соединением обеспечивает формирование бренстедовских кислотных центров (БКЦ) [7, 10, 12], а реакция с органическим соединением промотирует образование льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) [2, 4, 7, 8, 13, 14]. С другой стороны, некоторые авторы считают, что образование БКЦ в хлорированном оксиде алюминия обусловлено низкими температурами дегидратации Al_2O_3 [15] и/или его термической обработки после хлорирования [16, 17]. Например, доказано, что в результате хлорирования Al_2O_3 газообразным хлором при температурах 700–950 °C обра-

зуются только ЛКЦ [15–17], а гидроксильные группы и основные центры полностью отсутствуют [16, 17]. Бренстедовские кислотные центры появляются в случае охлаждения $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ до комнатной температуры без предварительной высокотемпературной дегазации [16], а также в случае хлорирования Al_2O_3 , дегидратированного при температурах не выше 50 °C [15].

Механизм взаимодействия Cl-содержащего предшественника с оксидом алюминия зависит, по-видимому, и от кристаллической структуры Al_2O_3 , поскольку она определяет особенности кислотных свойств Al_2O_3 , в частности плотность OH-групп и их расположение в структуре [18, 19]. Физико-химические и катализитические свойства $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе γ - [5, 7, 8, 10, 12, 13] и η -модификации [20–22] всесторонне изучены, в то же время χ -фазе

Al_2O_3 не уделяется должного внимания. В данной работе мы обсудим основные особенности хлорирования тетрахлористым углеродом $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различной величиной остаточной влажности, а также влияние остаточной влажности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ на текстурные, морфологические и кислотные свойства $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Содержание остаточной влажности в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ варьировали путем термической обработки гиббсита (ЗАО “Пикалевский глиноземный завод”, г. Пикалево) при температурах 120, 200, 300, 400, 500 и 600 °C в течение 4 ч. Дан-

ТАБЛИЦА 1

Химический и фазовый состав, текстурные и кислотные характеристики оксидов алюминия, полученных термической обработкой гиббсита при разных температурах

Номер образца	Температура прокаливания, °C	Содержание влаги, г $\text{H}_2\text{O}/\text{г Al}_2\text{O}_3$	Фазовый состав, $D_{\text{окр}}$	Текстурные характеристики ^a			Содержание кислотных центров (ЛКЦ/БКЦ) ^b , мкмоль/г
				$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	
1	120	0.307	Гиббсит, >100 нм	0.17	0.002	41.5	–
2	200	0.306	Гиббсит, >100 нм Бемит, следы	0.22	0.002	40.5	–
3	300	0.114	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, <5 нм Бемит, 70 нм	290	0.18	11.5	590 (540/–)
4	400	0.092	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 нм Бемит, 70 нм	282	0.22	10.3	790 (540/–)
5	500	0.020	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5.1 нм Бемит, следы	234	0.20	7.6	710 (520/45)
6	600	0.027	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5.8 нм 10 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	166	0.26	5.6	660 (460/50)
7	700	0.022	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6.5 нм 7.5 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	156	0.24	6.0	630
8	800	0.010	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7.1 нм $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	105	0.26	9.8	500
9	900	0.008	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7.7 нм $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	108	0.26	9.5	–
10	1000	<0.005	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (осн.), 38 нм $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7.7 нм	43	0.24	21.7	85

^a $A_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ – объем пор, $D_{\text{пор}}$ – преобладающий размер пор; определены из изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

^b По данным термодесорбции NH_3 в интервале температур 200–600 °C; в скобках указана концентрация ЛКЦ и БКЦ, рассчитанная из площадей пиков десорбции аммиака в интервале температур (200–400)/ (530–600 °C) соответственно.

ные по остаточной влажности, фазовому составу, удельной поверхности и объему пор размером менее 300 нм приведены в табл. 1.

Хлорирование оксида алюминия проводили в проточных условиях. С этой целью образец Al_2O_3 массой 1 г загружали в кварцевый реактор и подвергали дегидратации (1 ч) в потоке азота (1.8 л/ч) при температуре, равной температуре его термической обработки. Затем через слой Al_2O_3 в течение 1 ч пропускали поток азота, в который перистальтическим насосом LS-301 подавали тетрахлористый углерод (квалификации "х. ч.", ЗАО "Химреактив") со скоростью 6.5 г/ч. Суммарная скорость газового потока составляла 2.75 л/ч, концентрация CCl_4 в нем – 0.015 моль/л, температура и время хлорирования составляли 350 °C и 1 ч соответственно. После прекращения подачи CCl_4 в поток азота катализатор выдерживали в потоке азота при 350 °C еще 1 ч и охлаждали образец в потоке азота до комнатной температуры. Далее по тексту образцы обозначены как $a\text{Cl}/\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}T$, где a – содержание хлора, мас. %; χ – кристаллическая мо-

дификация Al_2O_3 ; T – температура дегидратации Al_2O_3 , °C.

Фазовый и химический состав образцов хлорированного оксида алюминия, а также их текстурные характеристики приведены в табл. 2.

Физико-химические методы

Химический состав $\text{Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}T$ исследовали методом рентгеновского флуоресцентного анализа на анализаторе ARL с Rh-анодом рентгеновской трубки. Величину pH раствора, через который пропускали отработанную газовую смесь (на выходе из реактора), анализировали потенциометрическим методом с помощью стеклянного pH-электрода "Н1131" и лабораторного pH-метра "рН-211" (Hanna Instrument, Германия).

Остаточную влажность в образцах гиббсита, прокаленных при различных температурах (120–600 °C), определяли как потерю массы образцом после прокаливания в течение 2 ч при температуре 600 °C (Δm), отнесенную к массе образца до прокаливания (m_0).

ТАБЛИЦА 2

Химический и фазовый состав, текстурные и кислотные характеристики хлорированных оксидов алюминия, полученных из образцов гиббсита с различной остаточной влажностью

Номер образца	Температура прокаливания, °C	Химический состав, мас. %			Фазовый состав	Текстурные характеристики			Содержание кислотных центров (ЛКЦ) ^б , мкмоль/г
		Al	Cl	Cl/Al		$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	
1	200	48.73	4.88	0.076	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 нм Бемит, 70 нм	275	0.19	5.5	10 (7)
2	300	49.11	5.19	0.080	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 нм Бемит, 70 нм	248	0.21	4.8	30 (8)
3	400	49.43	4.38	0.067	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 нм Бемит, 70 нм	230	0.21	4.8	–
4	500	48.33	2.73	0.043	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5.1 нм Бемит, следы	176	0.21	4.2	347 (310)
5	600	49.87	3.54	0.054	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5.8 нм 10 % $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$	165	0.30	5.7	820 (720)
6 ^в	500	–	0.21	–	$\chi\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, 5.2 нм	165	0.25	5.5	350 (210)

^a $A_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ – объем пор и $D_{\text{пор}}$ – преобладающий размер пор; определены из изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

^б По данным термодесорбции NH_3 в интервале температур 200–600 °C; в скобках указана концентрация ЛКЦ, рассчитанная из площадей пиков десорбции аммиака в интервале температур 200–400 °C.

^в Образец приготовлен методом пропитки тетрахлористым углеродом с последующим прокаливанием в статических условиях при 350 °C в атмосфере азота.

Текстурные характеристики образцов: удельную поверхность $A_{БЭТ}$ и объем пор V_2 изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения изотерм адсорбции/десорбции N_2 проводили на автоматической волюметрической установке ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Для определения фазового состава образцов использовали рентгеновскую дифракцию. Порошковые дифрактограммы записывали на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) в диапазоне углов 2θ от 10 до 70° с использованием монохроматического излучения CuK_α ($\lambda = 1.54418 \text{ \AA}$). Идентификация фаз проводилась с использованием кристаллографической базы данных X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD (Win. Ver 1.30, JCPDS ICDD, Swarthmore, PA, the USA, 1997).

Морфологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), получая микроснимки образцов на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Japan) с разрешением 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования методом ПЭМВР диспергировали с помощью ультразвуковой обработки и наносили на перфорированные углеродные подложки, нанесенные на медные сетки.

Стабильность образцов Cl/Al_2O_3-T изучали методом дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГ) на приборе Netzsch STA 449 (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Навеску образца массой 30 мг (порошок) помещали в тигель, подавали поток воздуха ($50 \text{ см}^3/\text{мин}$) или гелия ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$) и нагревали от 20 до 600°C со скоростью $10 \text{ К}/\text{мин}$.

Кислотность поверхности изучали методом температурно-программированной десорбции аммиака (NH_3 -ТПД). Эксперименты по NH_3 -ТПД проводили в проточной установке, оснащенной детектором по теплопроводности. Образец массой 100 мг с фракционным составом 0.25–0.50 мм смешивали со 100 мг кварца с аналогичным размером гранул. Затем его выдерживали в потоке аргона ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$) при температуре 350°C (температура хлорирования) в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. Далее его охлаждали до температуры 75°C и адсорбировали аммиак, про-

дувая образец смесью аммиака (0.35 об. %) в аргоне в течение 0.5 ч. Затем образец продували аргоном ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$) для удаления аммиака из пор катализатора и физически адсорбированного аммиака с его поверхности, потом охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Кривую NH_3 -ТПД регистрировали, пропуская через образец аргон со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ и нагревая его от 25 до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Калибровку по количеству выделившегося аммиака проводили путем регистрации известной дозы NH_3 в аналогичных условиях. Общую поверхностную кислотность образца оценивали по количеству десорбирующихся молекул аммиака из предположения об одноцентровой адсорбции аммиака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и свойства Al_2O_3 , дегидратированного при различных температурах

Повышение температуры термической обработки гиббсита и $\chi-Al_2O_3$ приводит не только к снижению остаточной влаги, но и, как известно, к изменению фазового состава оксида алюминия, его текстурных характеристик и кислотных свойств поверхности.

Гиббсит – гидроксид алюминия с химической формулой $\gamma-Al(OH)_3$. Он кристаллизуется в виде крупных частиц размером до 1 мкм в продольном направлении и соотношением форм-фактора 3–10 (рис. 1, а), состоящих из шестиугольно-таблитчатых кристаллов (см. рис. 1, б) со сложными двойниковыми сростками по граням (100) и (110) [23, 24]. Гиббсит имеет слоистую структуру, в которой между двумя гидроксидными слоями расположены диоктаэдрический слой катионов Al^{3+} с 2/3 занятыми октаэдрическими позициями [25–27]. Каждый катион Al^{3+} имеет в первой координационной сфере шесть OH-групп, образующих искаженный октаэдр вокруг Al^{3+} [23, 25]. Исходный образец гиббсита, согласно данным РФА, содержит только фазу $\gamma-Al(OH)_3$, размер областей когерентного рассеивания ($D_{окр}$) не менее 100 нм (см. табл. 1).

Слоистая структура гиббсита начинает разрушаться при температуре 180 – 220°C [23–26]. На рентгенограмме образца, подвергнутого термообработке при 200°C , интенсивность

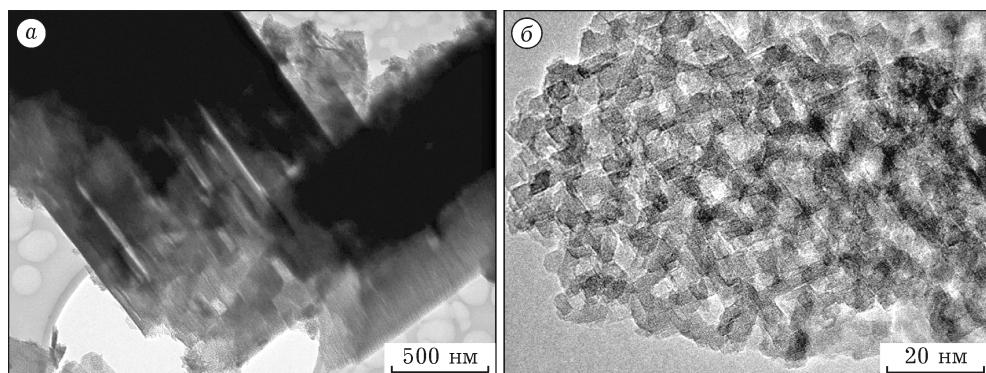


Рис. 1. ПЭМ-снимки исходного образца гиббсита при ув. 10 000 (а), 250 000 (б).

рефлексов гиббсита несколько снижается и появляются дополнительные широкие рефлексы. Совокупность новых рефлексов относится к бемиту с $D_{окр}$ не более 100 нм. На кривых ДТА и ТГ для окристаллизованного гиббсита наблюдаются эндоэффекты с потерей массы при температурах 230–250 и 315–330 °C (рис. 2). Первый эндоэффект обусловлен дегидратацией гиббсита, связанный с удалением кристаллической воды $\{\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{H}_2\text{O}\}$ и образованием бемита $\{\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} + \text{H}_2\text{O}\}$. При 325 °C происходит превращение безводного гидроксида алюминия в χ -фазу Al_2O_3 и удаление струк-

турной воды $\{2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}\}$. Рентгенофазовый состав образцов, прокаленных при 300 и 400 °C (см. табл. 1), представлен $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемитом с размером $D_{окр}$ не более 5 и 70 нм соответственно. Повышение температуры термообработки от 200 °C до 300 и далее до 400 °C приводит к трехкратному снижению влагосодержания в образце, от 0.306 до 0.114 и 0.092 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

Незначительные потери массы (до 4 мас. %) с эндоэффектами, наблюдаемые при 530–540 °C на кривых ТГ и ДТА исходного образца гиббсита (см. рис. 2), связаны с превращением бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет удаления не-

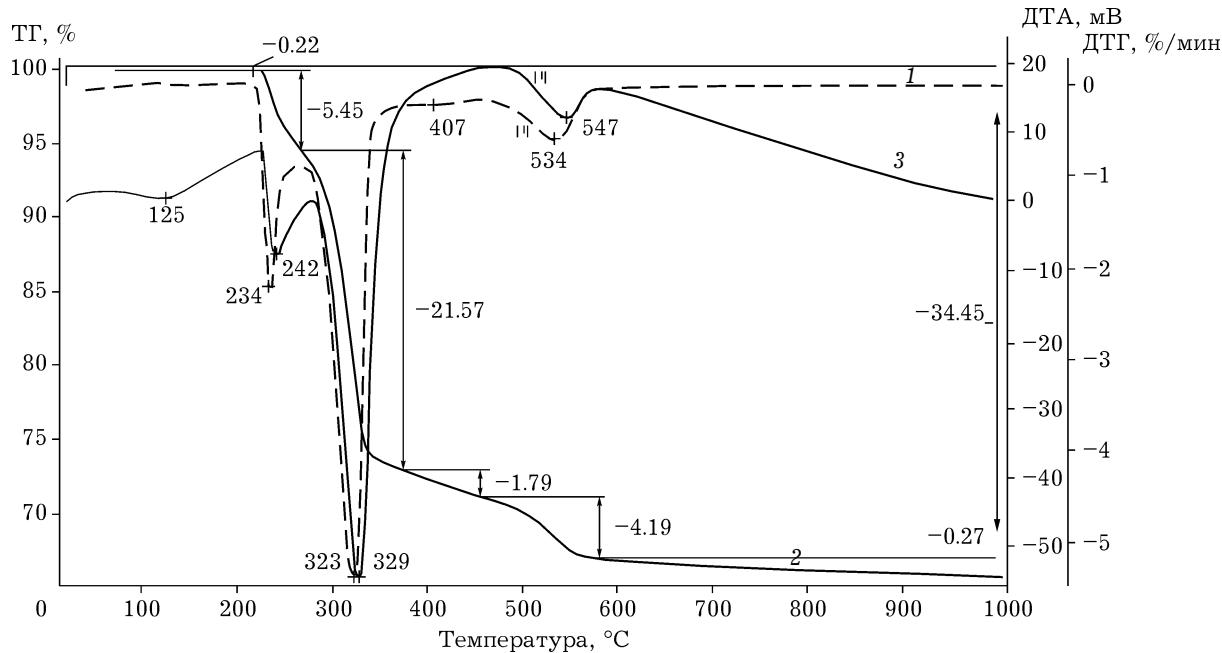


Рис. 2. Кривые ДТА (1), ТГА (2) и ДТГ (3), полученные при термогравиметрическом анализе гиббсита.

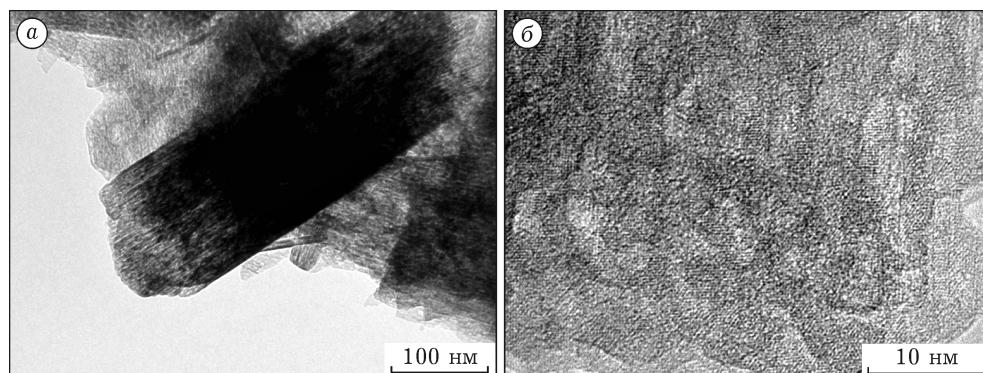


Рис. 3. ПЭМ-снимки образца $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного из пикалевского гиббсита термической обработкой при 600 °C. Ув. 10 000 (а), 250 000 (б).

стехиометрического кислорода и поверхностных OH-групп. Это предположение подтверждается результатами РФА образца, прокаленного при 600 °C, согласно которым, образец содержит $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и до 10 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $D_{окр}$ не более 6 нм. По данным ПЭМ, превращение гиббсита в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к диспергированию частиц. После прокаливания при 600 °C образующиеся частицы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют вид гексагональных призм размером 100–150 нм в поперечном сечении (рис. 3, а). В небольшом количестве присутствуют даже частицы размером примерно 20–50 нм. Огранка кристаллов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ по основным кристаллографическим направлениям выражена не явно. В приблизительно одинаковом соотношении присутствуют частицы с ярко выраженной пористой структурой (см. рис. 3, б) и более плотные частицы. На снимках при увеличении 250 000 хорошо видны каверны, сквозные поры и фасеточная структура частиц. Благосодержание в образцах, прокаленных при 500 и 600 °C, в 3–5 раз ниже по сравнению с образцом с температурой термообработки 300 °C.

Известно, что низкотемпературная χ -фаза Al_2O_3 , имеющая обычно кристаллическую решетку с большим количеством дефектов [28], в условиях термической обработки претерпевает фазовые превращения, переходя при температурах 500–800 °C в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24–26] и при 1000–1200 °C в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24–26] без потери массы (кристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим эффектом). Однако для образца исходного гиббсита фазовый переход $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ начинается при температуре около 800 °C и завершается при 1000 °C.

Повышение температуры прокаливания гиббсита приводит к изменению его текстурных характеристик (рис. 4). Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (см. рис. 4, а) для образцов гиббсита с различной температурой термообработки относятся к IV типу. Указанный тип изотерм характерен для мезопористых материалов с размером пор 2–50 нм. На всех изотермах адсорбции присутствует петля гистерезиса, указывающая на капиллярную конденсацию азота в порах. Отметим, что с повышением температуры термообработки гиббсита петля гистерезиса смещается в область больших давлений (см. рис. 4, а). Такое смещение обычно указывает на изменение размера и формы пор в пористом материале.

Как показывает анализ данных табл. 1, текстурные характеристики Al_2O_3 резко изменяются при формировании новых кристаллических фаз в образце. Можно выделить несколько температурных областей термической обработки Al_2O_3 , в которых фазовый состав образца постоянен и текстурные характеристики изменяются слабо: 120–200, 300–500, 600–700, 800–900 и 1000 °C. Образцы исходного гиббсита имеют малую удельную поверхность (не более 0.2 м²/г), что обусловлено крупным размером его частиц и практически полным отсутствием пор. В температурном интервале формирования и существования χ -фазы Al_2O_3 (300–700 °C) образцы характеризуются развитой удельной поверхностью (155–235 м²/г) вследствие формирования высокодисперсных частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5–6.5 нм), пронизанных микро/мезопорами (см. рис. 3, б). Отметим, что для

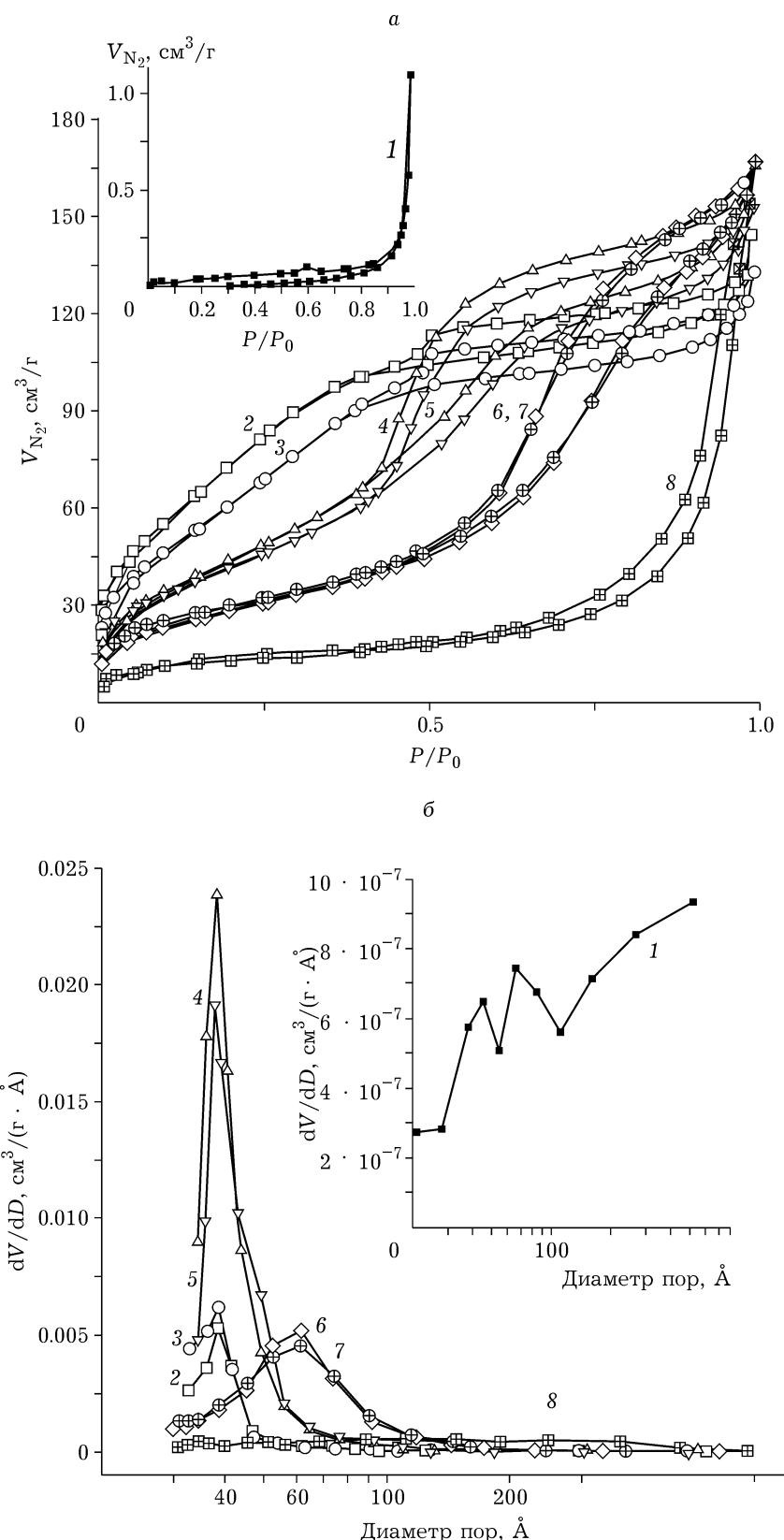


Рис. 4. Изотермы адсорбции и дифференциальное распределение пор по размерам исходного (1) и прокаленных при температурах 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6), 900 (7) и 1000 °C (8) образцов гиббсита.

гипсита, прокаленного при 400 и 500 °C, величины удельной поверхности, рассчитанные по методу БЭТ и ВЖН, различаются примерно на 70–80 %. Это значит, что на дифференциальной кривой распределения пор ВЖН отображается только 20–30 % мезопор, а размер остальных меньше 3.4 нм и поэтому не приводится на кривых распределения (см. рис. 4, б), следовательно, указанные образцы тонкопористые. В образцах, прокаленных до 700 °C, распределение пор по размерам носит выраженный однороднопористый характер с максимумом распределения пор в области 3.8–3.9 нм. При этом в образцах с температурой прокаливания $T_{\text{прок}}$ 600 и 700 °C количество пор с данными размерами значительно больше, чем в образцах, прокаленных при 400 и 500 °C (см. рис. 4, б). Однако на кривых дифференциального распределения пор ВЖН по размерам в образцах с $T_{\text{прок}}$ 600 и 700 °C имеется плечо в области более широких пор (4–6 нм), что и вызывает значительное (в 1.5 раза) снижение для них значений удельной поверхности по сравнению с образцами с $T_{\text{прок}}$ 400 и 500 °C.

После термической обработки образца при 800 и 900 °C, сопровождающейся превращением $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ и увеличением размера кристаллитов (см. табл. 1), образец становится широкопористым, преобладают размеры пор 3.5–11 нм (см. рис. 4, б). Объем тонких мезопор в образцах с температурой прокаливания 800 и 900 °C значительно меньше по сравнению с таковым для образцов, подвергнутых термообработке при 400–700 °C; средний размер пор увеличивается в 1.5 раза, что приводит к снижению удельной поверхности образцов.

В результате прокаливания гипсита при 1000 °C происходит значительное укрупнение кристаллитов $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 38 нм) и спекание мелких пор, за счет чего образец имеет широкопористую текстуру с порами в интервале 10–100 нм.

Поскольку фазовый состав образцов гипсита, прокаленных при температурах выше 700 °C, отличается от такового для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, для выявления влияния остаточной влаги на химизм хлорирования $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{CCl}_4$ выбраны образцы с температурами прокаливания 300–600 °C. Полученные результаты сопоставлены с образцами, прокаленными при 120 и 200 °C и с максимальной остаточной влажностью.

Влияние температуры дегидратации Al_2O_3 на его способность к хлорированию тетрахлористым углеродом

Температура хлорирования Al_2O_3 – важный параметр синтеза $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Ее следует выбирать таким образом, чтобы во время хлорирования Cl-содержащий предшественник взаимодействовал только с поверхностными центрами Al_2O_3 , и избегать реакций с объемными группами Al_2O_3 . Это связано с тем, что массивные частицы AlCl_3 сублимируются до Al_2Cl_6 уже при температуре 180 °C [29] и улетучиваются из реакционной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3-\text{CCl}_4$ в виде паров [13, 29]. Интенсивное образование AlCl_3 и удаление его паров для систем на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фиксируется при температурах выше 350 °C [13], а из систем с $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ – при температурах выше 450 °C [30]. Учитывая данный факт, мы проводили хлорирование образцов Al_2O_3 тетрахлористым углеродом при 350 °C. Содержание хлора в образцах и основные текстурные и кислотные характеристики приведены в табл. 2.

Анализ данных по содержанию хлора в образцах $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что оно не линейно зависит от температуры термической обработки гипсита и в температурных областях существования $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ коррелирует с изменениями влагосодержания в образце. Так, образцы гипсита с температурой прокаливания 120 и 200 °C и с высоким влагосодержанием (примерно 0.3 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г Al}_2\text{O}_3$) сорбируют большое количество хлорид-ионов – 4.7–4.9 мас. %. Поскольку хлорирование проводили при 350 °C, гипсит превращался в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вследствие этого наблюдается диспергирование частиц, развитие поверхности и объема мезопор в образце $4.9\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3-200$ (см. табл. 2).

Трехкратное снижение влагосодержания в образцах гипсита, прокаленного при температурах 300 и 400 °C, слабо влияет на способность $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ к сорбции хлорид-ионов. Однако с уменьшением влагосодержания $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 10–15 раз при прокаливании гипсита при 500 и 600 °C его способность к сорбции хлорид-ионов из тетрахлористого углерода снижается в 1.5–2 раза. Содержание хлора в образце $5.2\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3-300$ несколько выше, в $4.4\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3-400$ сопоставимо, а в образце $2.7\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3-500$ вдвое ниже, чем в образце

$4.9\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -200. Отметим, что внутри температурного интервала 300–500 °C наблюдается тенденция к уменьшению содержания хлора, а в интервале 500–600 °C, наоборот, к его увеличению в $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$. Анализируя влияние влагосодержания в образцах гиббсита и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ на их способность к сорбции хлорид-ионов, можно сделать ряд важных выводов. Во-первых, кристаллическая вода в составе гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с температурой прокаливания 120 и 200 °C оказывает отрицательное влияние на способность гиббсита сорбировать хлорид-ионы при взаимодействии с CCl_4 при 350 °C, хотя этот ингибирующий эффект и незначителен. Во-вторых, формирование $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ из гиббсита при 300 °C положительно влияет на сорбционную способность по хлорид-ионам. В-третьих, снижение удельной поверхности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате повышения температуры прокаливания способствует уменьшению содержания хлора и плотности хлорид-ионов в образце $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$, вероятно, вследствие понижения концентрации функциональных групп на поверхности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Плотность Cl-ионов в образцах $5.2\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -300, $4.4\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -400 и $2.7\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -500 составляла 3, 2.6 и 2 ионов/ nm^2 соответственно, что в 1.5–2 раза выше концентрации кислотных центров, регистрируемых методом NH_3 -ТПД в соответствующих образцах $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$. В-четвертых, превращение даже незначительной доли бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания гиббсита при 600 °C также благоприятствует сорбции хлорид-ионов, что тоже может быть связано и с изменением кислотных свойств поверхности оксида алюминия.

Влияние влагосодержания Al_2O_3 на текстурные характеристики $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$

Текстурные характеристики хлорированных образцов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из гиббсита с температурой прокаливания 300–500 °C, изменяются относительно нехлорированных образцов. Общей тенденцией является снижение удельной поверхности и среднего размера мезопор (см. табл. 2). По сравнению с соответствующими образцами $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ для образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ снижение удельной поверхности достигает 20–30 % при уменьшении среднего размера пор в 1.5–2 раза и со-

хранении объема мезопор. Для образца $3.5\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -600 наблюдалась тенденция к увеличению объема мезопор от 0.26 до 0.3 $\text{cm}^3/\text{г}$ при сохранении удельной поверхности и среднего размера мезопор.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота хлорированных образцов (рис. 5, a) относятся к IV типу, но несколько отличаются от изотерм нехлорированных образцов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. В частности, при одинаковом относительном давлении адсорбата образцы $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ поглощают меньший объем адсорбата, чем $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ с той же температурой прокаливания. При сопоставлении изотерм адсорбции азота на $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ прослеживается слабая тенденция к смещению петли гистерезиса в сторону больших давлений адсорбата для хлорированных образцов. Петля гистерезиса при адсорбции азота на $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ с большей температурой прокаливания гиббсита смешена в область больших давлений, что указывает на изменение формы и размера пор в образцах. В образцах $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ преобладают поры с размерами 3–4 нм (см. рис. 5, б), их доля несколько выше, чем в нехлорированных образцах $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ с той же температурой прокаливания (см. рис. 4, б). Отметим также, что в образцах $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$, полученных из гиббсита с температурой прокаливания 200–400 °C, поверхность пор размером 3.5–80 нм вносит незначительный вклад в общую удельную поверхность образца. Их удельные поверхности пор, рассчитанные по методам БЭТ и ВЖН, различаются на 70–80 %, следовательно, образцы $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ микропористые. Для образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -500 и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -600 различий в величинах поверхности по БЭТ и ВЖН практически нет, следовательно, количество тонких пор минимально. Таким образом, в процессе хлорирования $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ тетрахлористым углеродом доля мелких мезопор размером до 3.5 нм возрастает, вероятно, за счет поверхностного растворения оксида алюминия до AlCl_3 и осаждения последнего в этих же или большего размера мезопорах.

Хлорирование образцов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных термической обработкой гиббсита при 300–600 °C, тетрахлористым углеродом при 350 °C разрушает приповерхностный слой частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя морфология частиц в $\text{Cl}/$

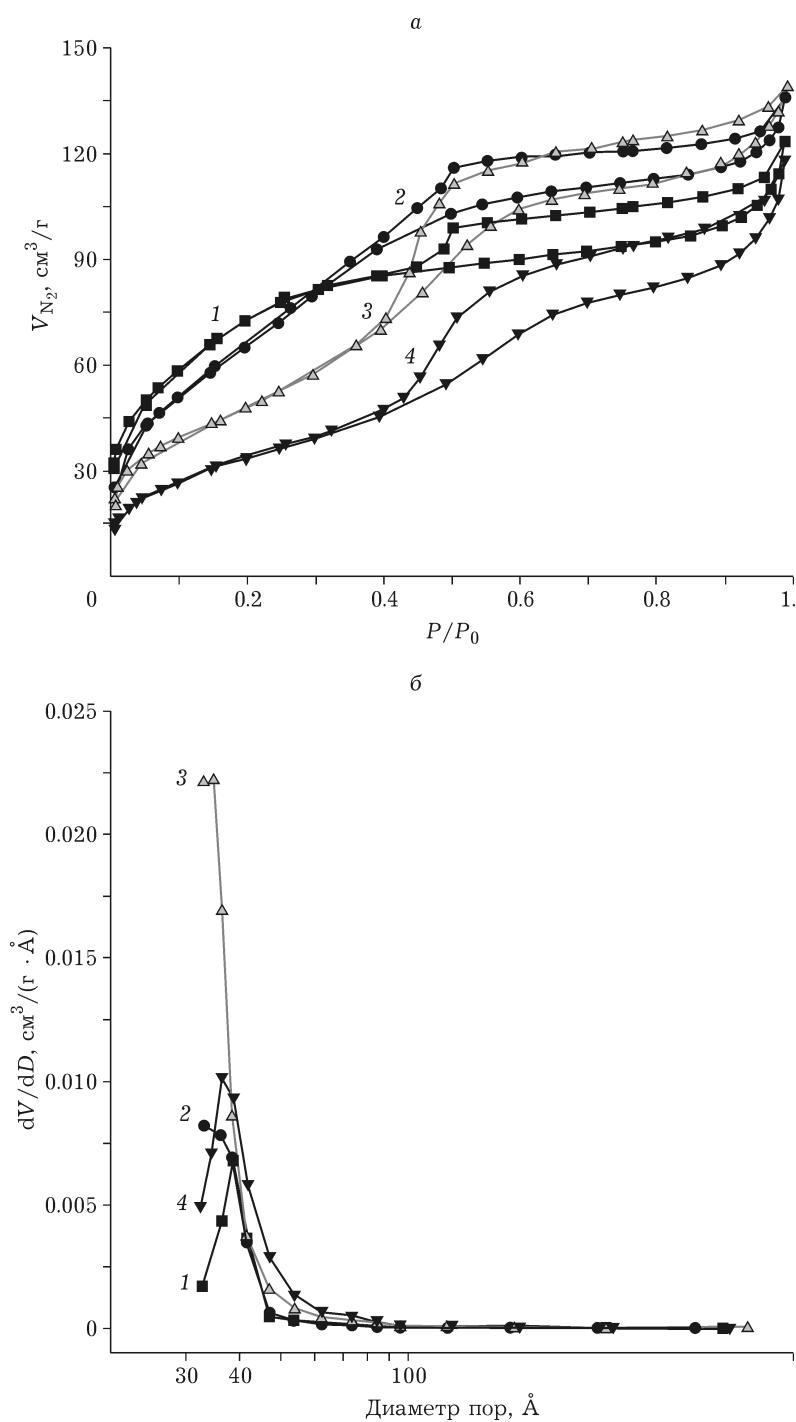


Рис. 5. Изотермы адсорбции (а) и дифференциальное распределение пор по размерам (б) хлорированных образцов гиббсита, подвергнутого предварительному прокаливанию при температурах 200 (1), 300 (2), 500 (3) и 600 °С (4).

$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ остается идентичной. Например, образец $3.5\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}600$ состоит из кристаллитов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ с неявно выраженной огранкой по основным кристаллографическим направлениям (рис. 6, а). На снимках при ув. 250 000 хорошо видны каверны, поры и фасеточная структура частиц (см. рис. 6, б). Раз-

мер пор несколько возрастает по сравнению с нехлорированным образцом и составляет 2–5 нм. Приповерхностный слой толщиной не более 5 нм имеет аморфную структуру.

Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ хорошо согласуются между собой, свидетельствуя о зависи-

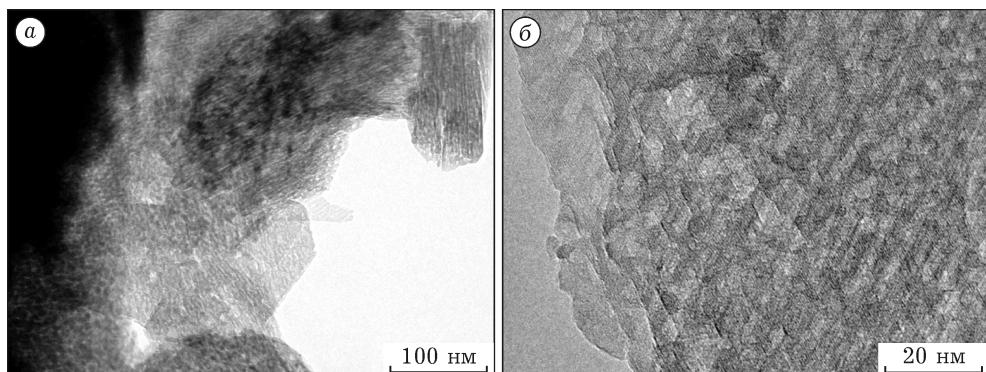


Рис. 6. ПЭМ-снимки образца $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -600, полученного хлорированием тетрахлористым углеродом гиббсита с температурой предварительной термической обработки 600 °C. Ув. 10 000 (а), 250 000 (б).

ности текстурных характеристик образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и морфологии частиц от температуры предварительной обработки гиббсита и влагосодержания в нем.

Термическая стабильность образцов $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Термическая стабильность образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ в кислородсодержащей среде исследована методом ДТА-ТГ. На рис. 7 показаны результаты для четырех образцов, полученных из гиббсита с температурой предварительной обработки 200, 300, 500 и 600 °C, различающихся влагосодержанием. Кривые ТГ-образцов с температурой прокаливания гиббсита 200 и 300 °C имеют две стадии потери массы с максимумами при 90 и 520–525 °C, сопровождающиеся выраженными эндоэффектами при 135 и 537–542 °C (см. рис. 7, а и б). Отметим, что потеря массы в области 520–525 °C примерно в 2–3 раза выше, чем в области 90 °C для обоих образцов. Первый пик (90 °C) связан с потерей адсорбированной воды. Потеря массы при 520–525 °C отмечается также на кривой ТГ гиббсита, но вдвое меньше, тогда как пики при 235 и 325 °C исчезли. Таким образом, в процессе хлорирования образцов гиббсита с температурой прокаливания 200 и 300 °C полностью завершился процесс его дегидратации (235 °C, см. рис. 2) и превращения в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (325 °C, см. рис. 2), что обусловлено более высокой температурой его хлорирования (350 °C). Пик в области 520–525 °C обусловлен, по-видимому, двумя процессами – удалением поверхностных хлорид-ионов и превращением бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Эффекты, выявленные во время ДТА образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -500 и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -600, несколько отличаются от эффектов, характерных для хлорированных образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -200 и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -300. Для них (см. рис. 7, в и г) наблюдался сдвиг низкотемпературной потери массы с 90 до 110–120 °C, сдвиг температуры эндоэффекта от 135 до 155 °C и меньшая потеря массы в области температур 300–600 °C, чем для $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ -300: 3.4–3.8 мас. % вместо 8–9.2 мас. % соответственно.

Таким образом, пик при температурах 90–120 °C на кривых ТГ образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ обусловлен выделением HCl и H_2O . К выделению HCl приводит гидролиз поверхностных групп $>\text{Al}-\text{Cl}$ в парах адсорбированной воды, протекающий при 90–200 °C. Одновременно с выделением HCl группы $>\text{Al}-\text{Cl}$ превращаются в $>\text{Al}-\text{OH}$. В этом случае потеря массы при температуре выше 300 °C связана с удалением H_2O в результате конденсации соответствующих групп Al_2O_3 . Кроме того, на ДТА-кривых образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ проявляются слабые экзоэффекты при 283 и 440–490 °C, обусловленные, по-видимому, удалением углерода, накопившимся на поверхности хлорированных образцов при хлорировании CCl_4 .

Кислотные свойства поверхности образцов $\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Метод NH_3 -ТПД используется для определения общей поверхностной кислотности керамических материалов, обусловленной протоннодонорными (бренстедовскими, БКЦ) и электронноакцепторными (льюисовскими,

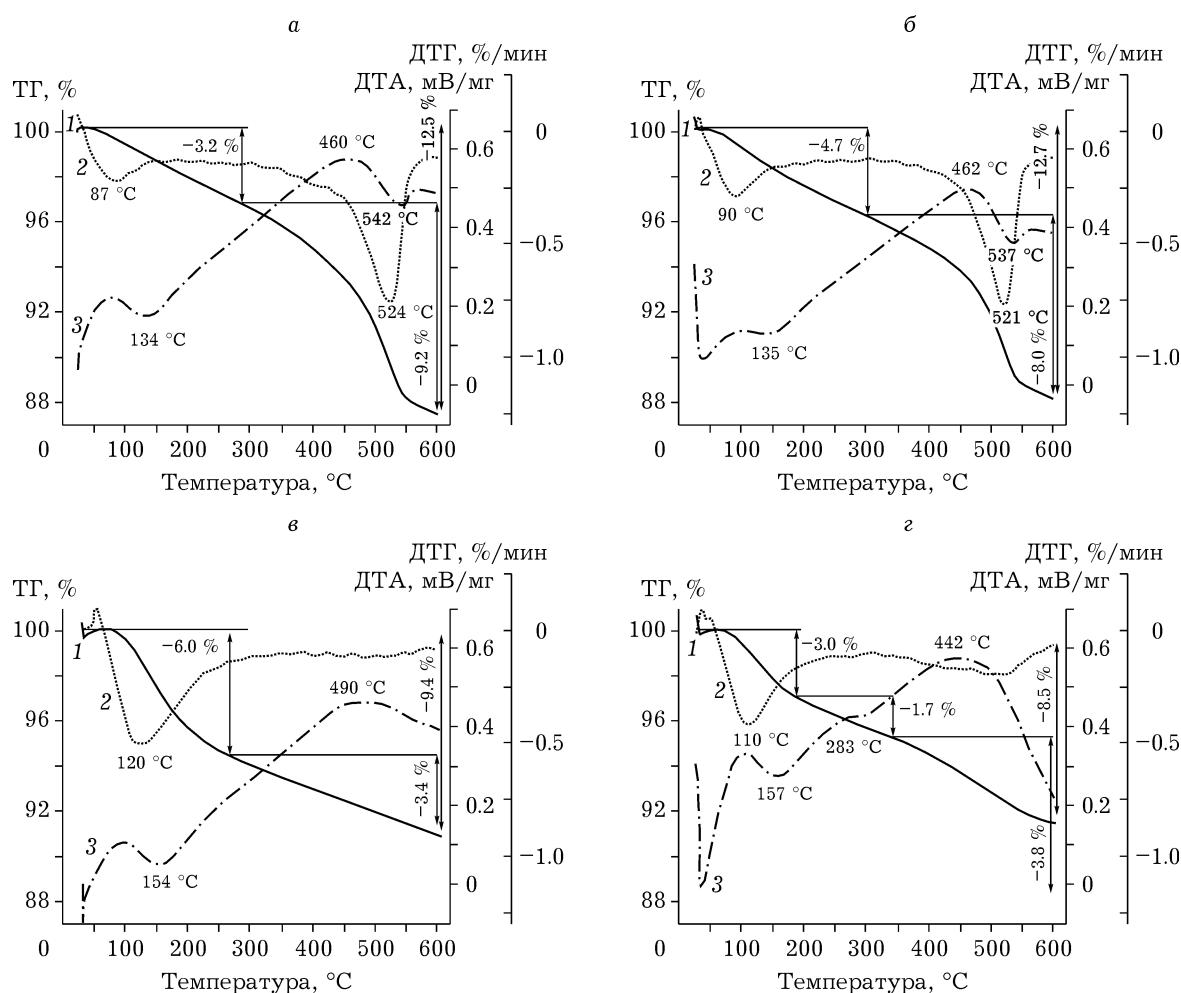


Рис. 7. ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) кривые для хлорированных образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$, полученных из гиббсита с температурой предварительной термической обработки 200 (а), 300 (б), 500 (в) и 600 °C (г).

ЛКЦ) центрами поверхности [31]. Считается, что количество центров, способных хемосорбировать аммиак, сопоставимо с суммарной концентрацией БКЦ с частотой колебания ОН-групп при 3688 cm^{-1} и ЛКЦ средней силы с частотой колебания СО $2200\text{--}2210 \text{ cm}^{-1}$ и теплотой адсорбции СО $35\text{--}38 \text{ кДж/моль}$ [31]. Слабые ЛКЦ с $\nu(\text{CO}) = 2180\text{--}2195 \text{ cm}^{-1}$ и протонные группы, обладающие низкой кислотностью ($\nu(\text{OH}) = 3750\text{--}3780 \text{ cm}^{-1}$), в условиях ТПД аммиака образуют слабые физические связи с молекулой аммиака, что приводит к его удалению на стадии продувки образца при $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [31]. На рис. 8 иллюстрируется профиль $\text{NH}_3\text{-ТПД}$ немодифицированного $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и хлорированных образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$, полученных из гиббсита с различной температурой термообработки. Данные $\text{NH}_3\text{-}$

ТПД по суммарному содержанию кислотных центров приведены в табл. 1 и 2.

Образец $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\text{NH}_3\text{-ТПД}$ экспериментах характеризуется широким асимметричным пиком десорбции аммиака с выраженным максимумом в области $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и плечом при $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с кислотных центров разной силы, которые по энергии хемосорбции аммиака условно делят на ЛКЦ (апротонные центры) и БКЦ (протоннодонорные центры) соответственно. Большой вклад в суммарную кислотность образца вносят ЛКЦ средней силы с энергией десорбции аммиака $110\text{--}150 \text{ кДж/моль}$. Их доля составляет примерно 70 % от количества кислотных центров, наблюдаемых по $\text{NH}_3\text{-ТПД}$. Протонные центры характеризуются энергией десорбции ам-

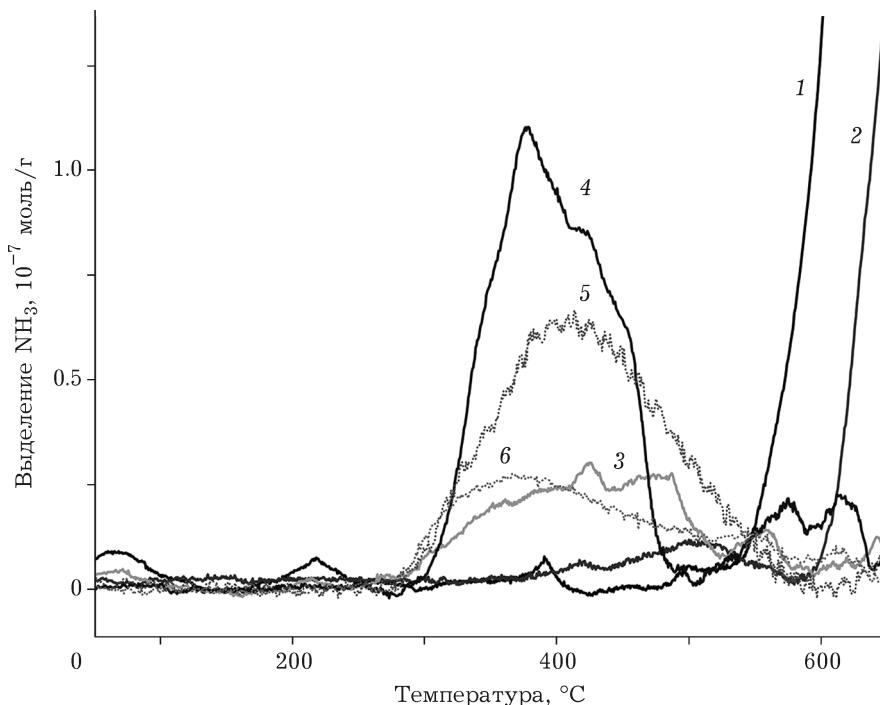


Рис. 8. ТПВ- NH_3 -спектры для хлорированных в потоке CCl_4 образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}T$, полученных на основе гиббсита, предварительно прокаленного при температуре 200 (1), 300 (2), 500 (3) и 600 °C (4). Для сравнения приведены спектры $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}600$ (5) и $0.2\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ (6), полученного пропиткой в CCl_4 с последующим прокаливанием при 500 °C.

миака более 150 Дж/моль, а их структура, согласно данным работы [31], соответствует мостиковым гидроксильным группам с максимальной кислотностью.

Результаты NH_3 -ТПД экспериментов для образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}T$, полученных на гиббсите с температурой прокаливания 200 и 300 и 500 и 600 °C, существенно отличаются. Во-первых, для образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}200$ и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}300$ практически полностью отсутствует поглощение аммиака в области 300–550 °C. Количество поглощенного в этой температурной области аммиака не превышает 30 мкмоль/г, что указывает на незначительное количество ЛКЦ средней силы и сильных БКЦ в $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}200$ и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}300$. Образец $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ десорбирует аммиак в той же температурной области (300–600 °C), что и нехлорированный образец, но количество аммиака практически вдвое меньше, чем для нехлорированного образца. Кроме того, концентрации БКЦ в хлорированном и нехлорированном образцах $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ различаются в 5 раз, составляя примерно 37 и 200 мкмоль/г соответственно. В образце $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$

600 увеличивается общая концентрация кислотных центров по сравнению с нехлорированным образцом (с 660 до 820 мкмоль/г), преимущественно за счет роста количества ЛКЦ, тогда как БКЦ с температурой десорбции аммиака 480–550 °C в его спектре нет, но появляются новые БКЦ с температурой десорбции аммиака 550–600 °C и теплотой десорбции выше 180 кДж/моль. Отметим, что прокаливанием (350 °C) пропитанного CCl_4 образца $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ в статических (стат.) условиях на его поверхности стабилизируется практически в 13 раз меньше хлора, чем в образце $2.7\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$, полученном при той же температуре хлорирования, но в проточных условиях. Однако образцы $2.7\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ и $0.2\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ (стат.) характеризуются близкими спектрами десорбции аммиака, общее содержание наблюдаемых центров сопоставимо (примерно 350 мкмоль/г). Единственное отличие – слабая тенденция к большей концентрации слабых ЛКЦ в $0.2\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}500$ (стат.) и БКЦ с теплотой десорбции аммиака 150 кДж/моль.

Во-вторых, в спектрах образцов $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}200$ и $\text{Cl}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}300$ появляются низ-

котемпературные пики (80 и 220 °C) на криевых NH₃-ТПД, соответствующие слабым центрам с низкой теплотой десорбции аммиака (менее 80 кДж/моль).

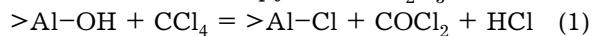
В-третьих, основной особенностью спектров NH₃-ТПД образцов Cl/ χ -Al₂O₃-200 и Cl/ χ -Al₂O₃-300 являются интенсивные пики с максимумами при 680–700 °C. Обычно в литературе пики в указанной температурной области NH₃-ТПД не рассматриваются, поскольку они могут быть связаны как с фазовыми переходами Al₂O₃, так и с образованием AlN [32, 33]. Для превращения Al₂O₃ в AlN требуются температуры выше 600 °C [32, 33] и восстановительная среда в случае Al₂O₃ [33]. Высокотемпературный пик наблюдался также для нехлорированных и хлорированных образцов χ -Al₂O₃-T с температурами предварительного прокаливания гиббсита 500 °C и выше, но его интенсивность очень низкая.

Таким образом, данные по NH₃-ТПД свидетельствуют о зависимости кислотных характеристик образцов Cl/ χ -Al₂O₃ от температуры предварительной обработки гиббсита и влагосодержания в нем. Высокое влагосодержание в образцах гиббсита способствует формированию слабых ЛКЦ с теплотой десорбции ниже 80 кДж/моль. Согласно данным работы [31], с помощью NH₃-ТПД слабые ЛКЦ (ν (CO) = 2180–2195 см⁻¹) и протонные группы с низкой кислотностью (с ν (OH) = 3750–3780 см⁻¹) не обнаруживаются, поэтому мы не исключаем их образования в образцах с низкой температурой прокаливания гиббсита. По мере снижения влагосодержания в нехлорированном образце наблюдается тенденция к увеличению доли ЛКЦ средней силы и снижения концентрации БКЦ с теплотой десорбции аммиака примерно 150 кДж/моль. В случае образцов гиббсита, прокаленных при температуре 500 °C и выше, содержание сильных БКЦ в нехлорированных образцах не зависит от остаточной влажности образцов.

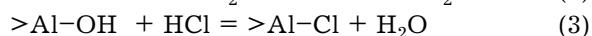
Химизм хлорирования поверхности образцов Cl-Al₂O₃

Как показано ранее [30], при температурах хлорирования до 300–350 °C включительно газообразный CCl₄ взаимодействует с поверхностными группами >Al-OH оксида алюминия в χ -модификации. Изменение кислотных

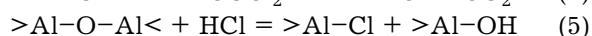
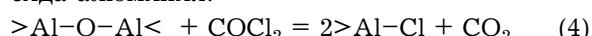
свойств поверхности вызвано преимущественно образованием ЛКЦ, таких как >Al-Cl. При температурах 400 °C и выше CCl₄ разлагается до COCl₂ и HCl вследствие взаимодействия с кислотными OH-группами Al₂O₃:



и до Cl₂ и углерода в результате термического гидролиза (CCl₄ = 2Cl₂ + C). Таким образом, по существу хлорирующими реагентами в интервале температур 400–500 °C служат COCl₂, HCl и Cl₂, более реакционно-способные и которые взаимодействуют как с термиальными группами >Al-OH:



так и с объемными группами >Al-O-Al< оксида алюминия:



с образованием поверхностных групп >Al-Cl, новых протонных центров >Al-OH и наночастиц AlCl₃. Модифицирование поверхности χ -Al₂O₃ хлорид-ионами в температурном интервале 300–400 °C идет по смешанному механизму.

В работе [34] обнаружено образование HCl, COCl₂, CO₂ и H₂O в процессе хлорирования γ -Al₂O₃ CCl₄ даже при температуре 200 °C. Поскольку COCl₂ может гидролизоваться с образованием дополнительного количества HCl (COCl₂ + H₂O = CO₂ + 2HCl [35]), то непонятно, влияют ли пары воды на содержание хлора, вводимого хлорированием функциональных групп χ -Al₂O₃ тетрахлористым углеродом, и на кислотные свойства Cl/ χ -Al₂O₃. С этой целью изучено влияние влагосодержания гиббсита и χ -Al₂O₃, полученного на его основе, на содержание хлора и на закономерности формирования кислотных свойств поверхности.

Как обсуждалось выше, влагосодержание нелинейно влияет на количество сорбирующегося хлора. В частности, лучше всего хлорид-ионы сорбируют образцы χ -Al₂O₃ из гиббсита с температурой прокаливания 300 °C. Понижение температуры прокаливания гиббсита до 200 °C и ее повышение до 400–600 °C приводит к уменьшению содержания хлора в образцах Cl/ χ -Al₂O₃-T. Кроме того, наблюдается тенденция к снижению содержания хлора с повышением температуры прокаливания гиббсита от 300 до 500 °C, однако при этом плотность кислотных центров, наблюдаемых

по NH_3 -ТПД, падает. Указанные тенденции можно объяснить двумя способами. Во-первых, участием в хлорировании $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ паров газообразного HCl , образующегося в результате гидролиза COCl_2 парами воды, поэтому содержание хлора в образцах должно быть пропорционально влагосодержанию $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во-вторых, различием в концентрации функциональных групп $>\text{Al}-\text{OH}$ на поверхности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом плотность указанных групп должна быть выше в образцах с меньшей температурой дегидратации и с большей удельной поверхностью. Образующиеся центры $>\text{Al}-\text{Cl}$, по-видимому, являются слабыми ЛКЦ. Роль средних и сильных кислотных центров в хлорировании усиливается с повышением температуры прокаливания. Таким образом, наблюдаемые закономерности изменения кислотных свойств хлорированных оксидов алюминия объясняются как химизмом реакций, протекающих при взаимодействии CCl_4 и HCl с поверхностными терминальными $>\text{Al}-\text{OH}$, так и плотностью функциональных $>\text{Al}-\text{OH}$ -групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование химического состава хлорированного оксида алюминия, полученного хлорированием χ -модификаций оксида алюминия тетрахлористым углеродом, и его морфологических, текстурных, структурных и кислотных свойств показывает, что остаточная влажность в существенной мере влияет на эти свойства хлорированного оксида алюминия.

Хлорирование образцов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных термической обработкой гиббсита при 300–600 °C, тетрахлористым углеродом при 350 °C вызывает разрушение приповерхностного слоя толщиной не более 5 нм в частицах $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем размер и форма частиц не изменяется, появляются новые размером 2–5 нм.

Данные по NH_3 -ТПД свидетельствуют о формировании слабых ЛКЦ с теплотой десорбции ниже 80 кДж/моль в хлорированных образцах, полученных на основе гиббсита с температурой прокаливания 200–300 °C и с высокой остаточной влажностью. При уменьшении влагосодержания в нехлорированном образце наблюдается тенденция к увеличению доли ЛКЦ средней силы и к снижению кон-

центрации БКЦ с теплотой десорбции аммиака примерно 150 кДж/моль. Содержание БКЦ с теплотой десорбции аммиака более 180 кДж/моль практически не зависит от влагосодержания нехлорированных образцов с температурой прокаливания гиббсита 500 °C и выше.

Температура прокаливания гиббсита, варьирование которой позволяет регулировать влагосодержание в гиббсите и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, определяет особенности кислотных свойств $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, в частности плотность OH-групп, и хлорированных образцов на его основе. Химизм реакции между тетрахлористым углеродом и кислотными центрами оксида алюминия также различен, поскольку в хлорировании образцов с высоким влагосодержанием участвуют CCl_4 и HCl (продукт гидролиза COCl_2), а с низким – только CCl_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН и ФАНО России (программа II.2П/V.45-12, проект 0303-2015-0006). Авторы благодарят Т. Я. Ефименко за помощь в определении адсорбционных характеристик и Г. С. Литvak за проведение ДТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 US Pat. No. 3047514, 1962.
- 2 Basset J., Figueras F., Mathieu M. V., Prettre M. // J. Catal. 1970. Vol. 16. P. 53–61.
- 3 US Pat. No. 3892683, 1975.
- 4 Comet D., Goupil J.-M., Szabo G., Poirier J.-L., Clet G. // Appl. Catal. A 1996. Vol. 141. P. 193–205.
- 5 Arena F., Frusteri F., Mondello N., Giordano N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. Vol. 88. P. 3353–3356.
- 6 Goble A. G., Lawrence P. A. // Proceedings of the Third International Congress on Catalysis. North-Holland, Amsterdam, 1964. P. 320.
- 7 Clet G., Goupil J.M., Szabo G., Cornet D. // Mol. Catal. A: Chem. 1999. Vol. 148. P. 253–264.
- 8 Melchor A., Garbowksi E., Mathieu M.-V., Primet M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. Vol. 82. P. 1893–1901.
- 9 Kytokivi A., Lindblad M., Root A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. Vol. 91. P. 941–948.
- 10 Tanaka M., Ogasawara S. // J. Catal. 1970. Vol. 16. P. 157–163.
- 11 Bailey R. R., Wightman J. P. // J. Colloid Int. Sci. 1979. Vol. 70. P. 112–122.
- 12 Tanaka M., Ogasawara S. // J. Catal. 1970. Vol. 16. P. 164–172.
- 13 Cai T., Liu S., Qu J., Wong S., Song Z., He M. // Appl. Catal. A: Gen. 1993. Vol. 97. P. 113–122.
- 14 Garbowksi E., Primet M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1987. Vol. 83. P. 1469–1476.
- 15 Marczewski M., Derewinski M., Malinowski S. // Can. J. Chem. Eng. 1983. Vol. 61. P. 93–97.
- 16 Ayame A., Sawada G., Sato H., Zhang G., Ohta T., Izumizawa T. // Appl. Catal. 1989. Vol. 48. P. 25–35.
- 17 Ayame A., Sawada G. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. Vol. 62. P. 3055–3060.

- 18 Busca G. // *Adv. Catal.* 2014. Vol. 57. P. 320–402.
- 19 Кулько Е. В., Иванова А. С., Буднева А. А., Паукштис Е. А. // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46(1). С. 141–146.
- 20 Tsuchida T., Ishii T., Furuichi R., Haga H. // *Thermochim. Acta.* 1979. Vol. 34 (1). P. 19–28.
- 21 Бурсиан Н. Р. *Технология изомеризации парафиновых углеводородов.* М.: Химия, 1985. С. 66–74.
- 22 McInroy A. R., Lundie D. T., Winfield J. M., Dudman C. C., Jones P., Parker S. F., Lennon D. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 114. P. 403–411.
- 23 Уэллс А. *Структурная неорганическая химия.* В 3 т. Т. 2: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 696 с.
- 24 Линсен Б. Г. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов.* М. : Мир, 1973. 653 с.
- 25 Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д.. *Химия катализических процессов.* М.: Мир, 1981. 342 с.
- 26 Чукин Г. Д. *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций.* М.: Паладин, 2010. 288 с.
- 27 Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Левицкий Э. А. // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22, № 5. С. 1293–1299.
- 28 Tsibulya S. V., Kryukova G. N. // *Phys. Rew. B.* 2008. Vol. 77, No. 024112. P. 1–13.
- 29 Perry's Chemical Engineering Handbook / R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Malonay (Eds.). 7th Ed. NY: McGraw-Hill, 1984. Table 2–7.
- 30 Yashnik S. A., Shikina N. V., Salnikov A. V., Ishchenko A. V., Prosvirin I. P., Litvak G. S., Noskov A. S. // *Catalysis for Sustainable Energy.* 2017. Vol. 4, No. 1. P. 36–51. DOI:<https://doi.org/10.1515/cse-2017-0007>
- 31 Ющенко В. В. // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71, № 4. С. 628–632.
- 32 Wang M.-Ch., Wu N.-Ch., Tasi M.-S., Liu H.-Sh. // *J. Crystal Growth.* 2000. Vol. 216 (1). P. 69–79.
- 33 You Y., Ito A., Tu R., Goto T. // *Key Engineering Materials.* 2011. Vol. 484. P. 172–176.
- 34 Thomson J., Webb G., Witield J. M. // *J. Mol. Catal.* 1991. Vol. 67. P. 117–126.
- 35 Реми Г. *Курс неорганической химии.* Т. 1. / под ред. В. В. Новоселовой. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 920.