

УДК 544.478.01: 544.478.02

Синтез, строение и свойства системы B_2O_3/Al_2O_3

Т. Р. КАРПОВА, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, А. В. ЛАВРЕНОВ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, М. В. ТРЕНИХИН, Т. И. ГУЛЯЕВА, В. П. ТАЛЗИ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: ktr@ihcp.oscsbras.ru*

Аннотация

Изучено влияние химического состава на формирование кристаллической структуры и текстурные характеристики оксидной системы $B_2O_3-Al_2O_3$, полученной пропиткой псевдобемита растворами ортоборной кислоты. Показано, что модифицирование оксидом бора приводит к торможению кристаллизации оксида алюминия. По данным ПЭМ ВР, боратсодержащие оксиды алюминия состоят из аморфных и кристаллических первичных частиц. Методами ^{27}Al MAS ЯМР и ^{11}B MAS ЯМР установлено, что атомы алюминия в образцах находятся в октаэдрической, тетраэдрической и пентакоординациях, а атомы бора – в тригональной и тетраэдрической координациях; их относительное содержание зависит от химического состава. Зависимость удельной поверхности системы $B_2O_3-Al_2O_3$ от ее состава носит экстремальный характер, максимум достигается при содержании B_2O_3 5 мас. %.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид алюминия, фазовый состав, текстура, координационное состояние алюминия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое применение в качестве кислотных катализаторов и носителей для катализаторов нашли системы на основе аниономодифицированного оксида алюминия. Введение кислородных соединений серы, кремния, фосфора, бора, а также галлоидных соединений в оксид алюминия позволяет регулировать его структурные и поверхностные свойства, а также дисперсность и активность нанесенного компонента. К преимуществам системы $B_2O_3-Al_2O_3$ по сравнению с другими анионсодержащими оксидами алюминия относится простота получения и высокая стабильность, благодаря которой данный материал можно применять в промышленных процессах с окислительной регенерацией катализатора [1].

Известно использование боратсодержащего оксида алюминия в качестве катализаторов кислотно-контролируемых реакций и как кислотных носителей для бифункциональных катализаторов. В частности, система B_2O_3-

Al_2O_3 исследована как катализатор диспропорционирования толуола [2], изомеризации алкенов [2, 3], олигомеризации бутенов [4, 5], бекмановской перегруппировки [6], дегидратации спиртов [2, 7], неполного окисления этана [8]. Кроме того, данный смешанный оксид используют как носитель для Ni и Re в катализаторах олигомеризации и метатезиса [9, 10], Co–Mo [11] и Ni–Mo [12] в катализаторах гидроочистки, Pt в катализаторах гидрирования циклогексена [13] и гидродеоксигенации растительных масел [10], Ru в катализаторах гидрирования CO.

Свойства системы $B_2O_3-Al_2O_3$ определяются ее химическим составом и способом получения. Наиболее распространенные методы синтеза данной системы – пропитка алюмооксидного носителя водными или метанольными растворами ортоборной кислоты [3–5, 9, 11, 12], соосаждение гидроксидом аммония из нитрата алюминия и борной кислоты [2, 13], а также золь-гель метод [14–16], в том числе с использованием структурообразующих добавок [7]. Также известны методы,

основанные на газофазном нанесении оксида бора из этилбората [17] и низкотемпературном термическом разложении смеси нитрата алюминия и борной кислоты с органической добавкой [18].

Цель данной работы – изучение влияния химического состава и параметров синтеза системы $B_2O_3-Al_2O_3$, полученной пропиткой псевдобемита растворами ортоборной кислоты, на закономерности ее формирования и физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза использован псевдобемит промышленного производства (ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань) и борная кислота квалификации “х. ч.”. Гидроксид алюминия с влажностью 70–80 мас. % обрабатывали водными растворами ортоборной кислоты при температуре 90 °С. Далее проводили выпаривание свободной воды при 90 °С, образцы сушили при 120 °С в течение 12 ч и прокаливали при 550 °С в течение 16 ч. Для варьирования содержания оксида бора в катализаторах использовали растворы ортоборной кислоты с различной концентрацией.

Химический состав образцов определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Varian 710-ES.

Гравиметрический и дифференциальный термический анализ высушенных образцов (120 °С) проводили с помощью прибора DTG-60 фирмы Shimadzu в интервале температур 20–1000 °С в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин.

Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновской дифракции на приборе D8 Advance фирмы Bruker (CuK_{α} -излучение). Прокаленные образцы сканировали в области углов $2\theta = 5-80^\circ$ с шагом сканирования 0.1° и временем накопления 7 с в каждой точке.

Высушенные образцы (исходный гидроксид алюминия и содержащий борную кислоту) исследовали методом терморентгенографии на том же дифрактометре в камере НТК 16 (Anton Paar) с Pt–Rh нагревателем. Скорость

нагрева составляла 5 °С/мин, время выдержки перед съемкой каждой дифрактограммы – 15 мин. Для проведения исследования выбраны следующие ступени температур, °С: 30, 150, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Селякова – Шерера.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.145 нм).

Спектры ЯМР ^{27}Al и ^{11}B боратсодержащих оксидов алюминия получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 Bruker в условиях вращения образцов под магическим углом (MAS) на скорости 15 кГц в циркониевом роторе (диаметр 4 мм). ^{27}Al ЯМР-спектры регистрировали при частоте 104 МГц, длительность импульса составляла 2.5 мкс, релаксационная задержка 0.5 с, эталон химических сдвигов – водный раствор 1 М $AlCl_3$. ^{11}B ЯМР-спектры регистрировали при частоте 128 МГц, длительность импульса составляла 10 мкс, релаксационная задержка 0.5 с, эталон – $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Текстурные характеристики носителей определяли из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77.4 К, полученных на анализаторе ASAP-2020M Micromeritics. Расчеты удельной поверхности выполнялись по методу БЭТ в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.25$. Адсорбционные объемы пор ($V_{адс}$) определялись по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D = 4V_{адс}/S_{БЭТ}$. Кривые распределения пор по размерам (КРПР) рассчитывали методом ВЈН из адсорбционной ветви.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [14, 16], что в ходе термической обработки образцов $B_2O_3-Al_2O_3$ оксид бора может улетучиваться, в результате чего фактическое его содержание в образцах значительно меньше расчетного. Ниже приведены данные по номинальному и фактическому содержанию в образцах B_2O_3 , мас. %:

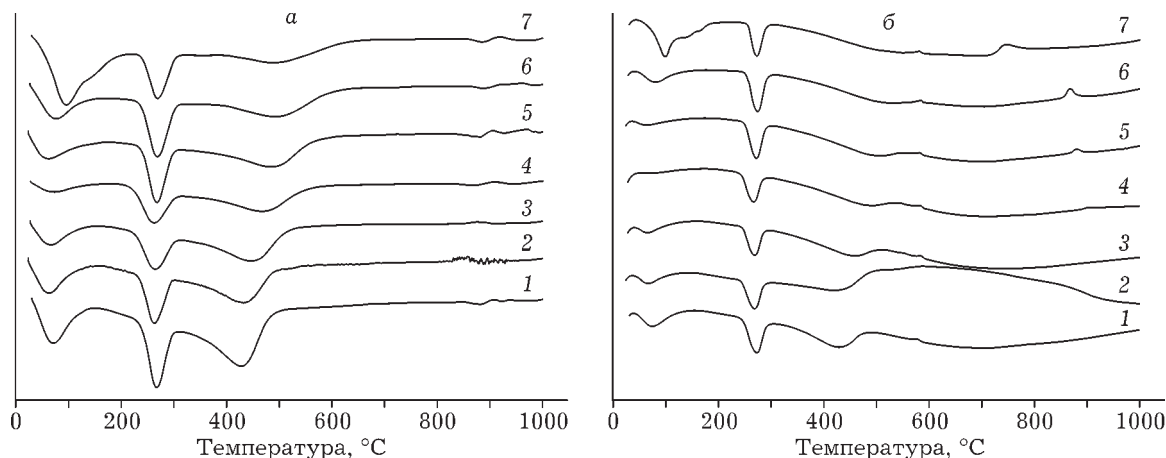


Рис. 1. Профили ДТГ (а) и ДТА (б) высушенных образцов с различным содержанием B_2O_3 , мас. %: 0 ($Al(OH)_3$) (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 30 (7).

Номинальное	Фактическое
0	0
2	2.0 ± 0.1
5	4.6 ± 0.4
10	9.7 ± 0.1
15	13.6 ± 0.3
20	18.8 ± 0.3
30	31.4 ± 0.5

Видно, что для материалов с массовой долей B_2O_3 менее 10 % фактический состав совпадает с расчетным. Небольшие потери оксида бора (не более 1.5 мас. %) наблюдаются лишь при его содержании 10–20 мас. %. Следовательно, используемая методика синтеза с упариванием при 90 °С позволяет избежать существенных потерь оксида бора в ходе термической обработки.

На термогравиметрических профилях исследуемых образцов (рис. 1, а) можно выделить три области потери массы. В температурном интервале 30–200 °С происходит удаление физически адсорбированной воды. Для образца, содержащего 30 мас. % оксида бора, в данной области наблюдается также пик, связанный с разложением свободной борной кислоты. В области 240–300 °С на ДТГ-кривых всех образцов присутствует пик, соответствующий процессу дегидратации псевдобемита. Пик в температурной области 350–550 °С на кривых ДТГ и ДТА (см. рис. 1, б) связан с кристаллизацией γ -оксида алюминия. С увеличением содержания оксида бора в образцах наблюдается уширение данного пика, сопро-

вождающееся снижением его интенсивности. Его экстремум на кривых ДТА постепенно смещается от 430 °С для чистого псевдобемита до 490 °С для образца, содержащего 30 мас. % B_2O_3 . Таким образом, введение оксида бора в состав оксида алюминия затрудняет кристаллизацию последнего.

Помимо описанных пиков, относящихся к различным стадиям формирования кристаллической структуры $\gamma-Al_2O_3$, в области 740–910 °С на кривых ДТА образцов с содержанием B_2O_3 10 мас. % и более присутствует экзоэффект, не сопровождающийся изменением массы. Он связан с образованием кристаллического алюмобората состава $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ [2]. С ростом содержания B_2O_3 в системе интенсивность данного пика возрастает, а сам он смещается в область более низких температур.

Рентгенофазовый анализ высушенных образцов в режиме терморентгенографии показал (рис. 2), что при нагревании в камере образца, не содержащего B_2O_3 , рефлексы, характерные для $\gamma-Al_2O_3$, проявляются уже при температуре 400 °С. Введение в образец B_2O_3 в количестве 10 мас. % приводит к повышению температуры начала кристаллизации алюмооксидной фазы до 500 °С, а при более высоких содержаниях модификатора рефлексы, соответствующие алюмооксидной фазе на дифрактограммах исследуемых образцов, не проявляются даже при температурах обработки 600–800 °С. Из данных терморентгенографии определен размер ОКР $\gamma-Al_2O_3$ для

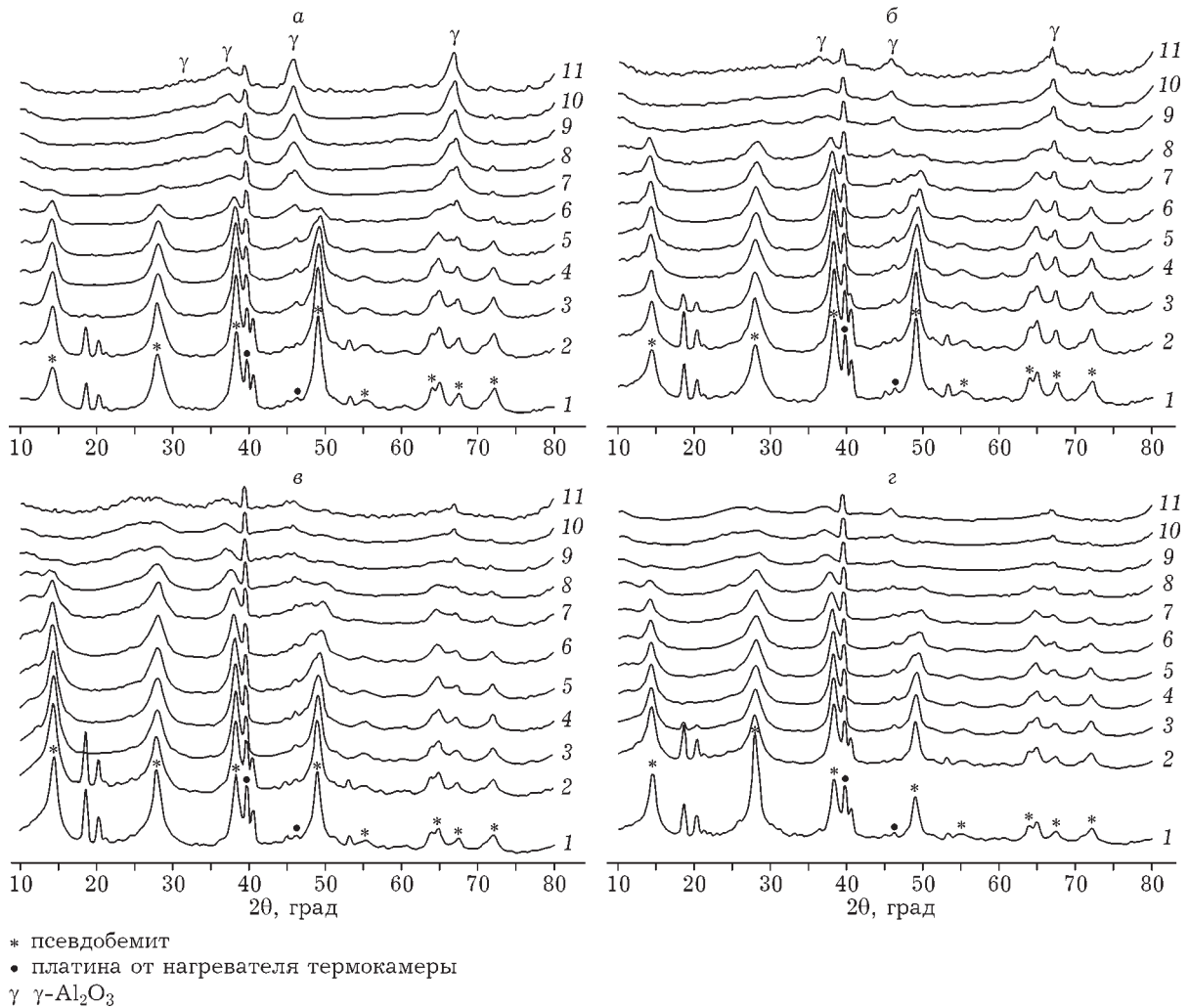


Рис. 2. Дифрактограммы носителей с различным содержанием B_2O_3 , %: а - 0 (исходный AlOOH), б - 10, в - 20, г - 30; температура процесса, °С: 30 (1), 150 (2), 250 (3), 300 (4), 350 (5), 400 (6), 450 (7), 500 (8), 600 (9), 700 (10), 800 (11).

образцов, содержащих 0–15 мас. % оксида бора (рис. 3). Видно, что размер ОКР γ - Al_2O_3 для образцов, обработанных при одинаковой температуре, уменьшается с ростом содержания в них оксида бора. Эти данные хорошо согласуются с результатами ДТА образцов и подтверждают, что введение B_2O_3 в состав оксида алюминия затрудняет его кристаллизацию. На это указывают и результаты РФА образцов с различным содержанием B_2O_3 , прокаленных при температуре 550 °С в течение 16 ч (рис. 4). Интегральная интенсивность рефлексов, характерных для γ - Al_2O_3 , на дифрактограммах этих материалов также уменьшается при повышении содержания в них оксида бора, и для образцов с массовой долей B_2O_3 20 мас. % и выше они проявляются лишь в виде гало.

По данным РФА не удалось однозначно зафиксировать присутствия алюмоборатных фаз в исследуемых образцах. На дифрактограммах материалов, полученных в термокамере, с содержанием оксида бора 20 мас. % и выше (см. рис. 2) наблюдается гало в области углов $2\theta = 20$ – 30° . Этот эффект может быть связан с кристаллизацией как алюмоборатной фазы, так и свободного оксида бора, для которых в этой области углов наблюдаются самые интенсивные рефлекссы. На зарегистрированной при комнатных условиях рентгенограмме образца с массовой долей B_2O_3 30 %, прокаленного при температуре 550 °С в течение 16 ч, имеются рефлекссы кристаллической фазы оксида бора.

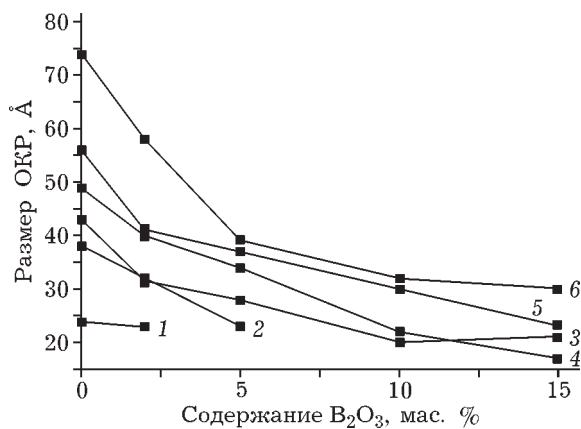


Рис. 3. Изменение размеров ОКР оксида алюминия в зависимости от содержания B_2O_3 при температурах процесса, °C: 400 (1), 450 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6).

По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), образец, содержащий 5 мас. % B_2O_3 (рис. 5, б), состоит из агрегатов игольчатой или неправильной форм, образованных пластинчатыми

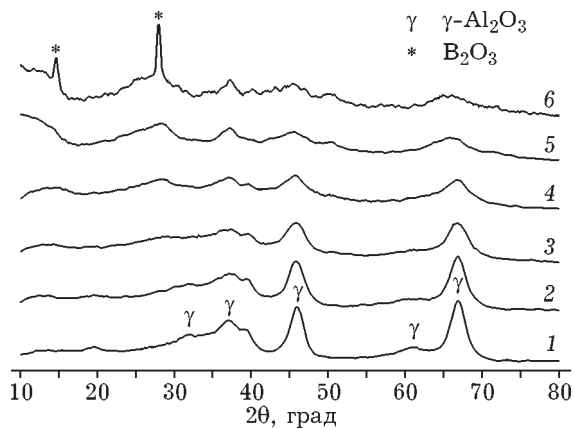


Рис. 4. Дифрактограммы образцов боратсодержащего оксида алюминия (550 °C). Содержание B_2O_3 , мас. %: 2 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6).

кристаллитами (3–5 нм), которые по морфологии соответствуют частицам $\gamma-Al_2O_3$. Параметры кристаллической решетки, определенные по Фурье-электронограммам, составляют 0.197 и 0.240 нм, что харак-

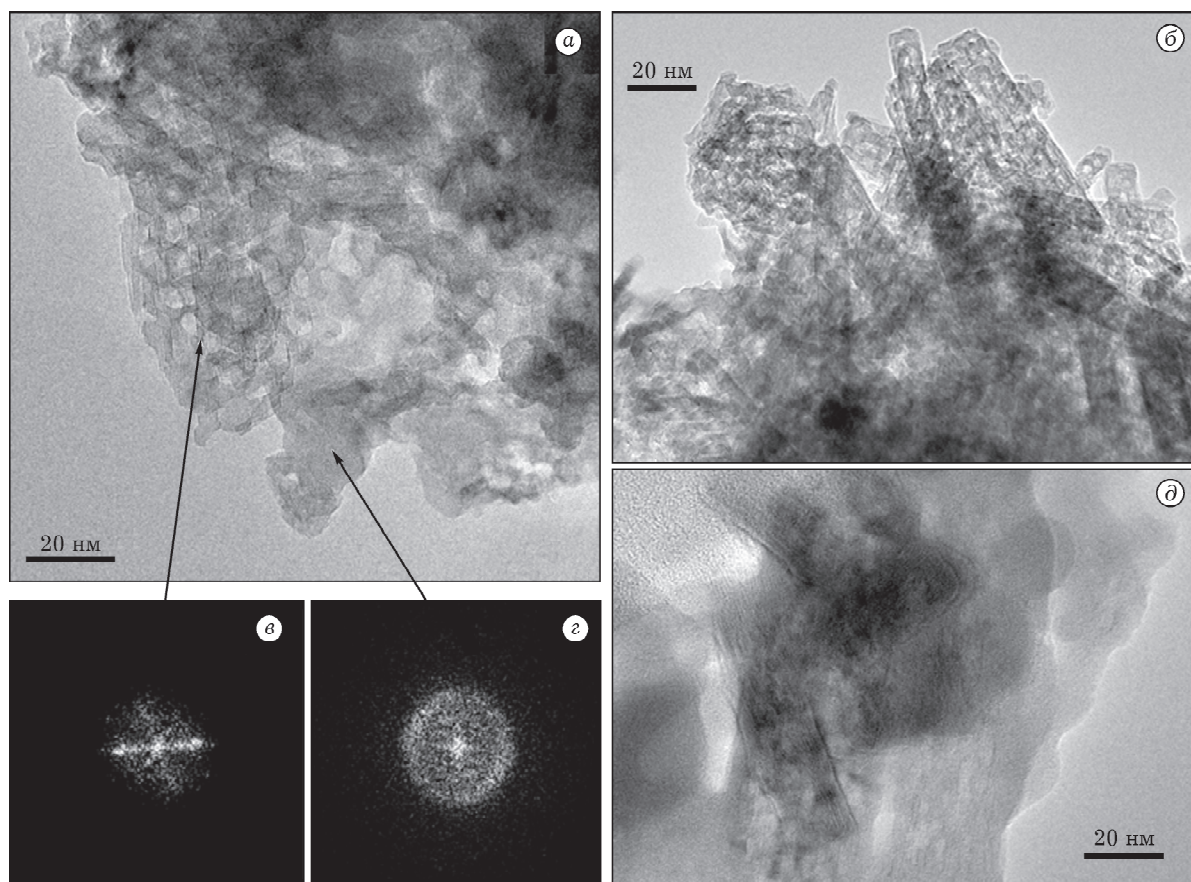


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения образцов (550 °C) с различным содержанием B_2O_3 , мас. %: 20 (а), 5 (б), 30 (в); в, г – электронограммы Фурье-преобразования кристаллической и аморфной фаз соответственно.

терно для межплоскостных расстояний γ - Al_2O_3 с индексами (400) и (311) соответственно. В образце с массовой долей оксида бора 20 % (см. рис. 5, а) совместно с кристаллической фазой, подобной по морфологии вышеописанному образцу, наблюдаются частицы аморфной структуры с размерами от 5 нм и более. Электронограммы этих частиц имеют вид диффузных колец, что характерно для аморфного состояния вещества. Образец, содержащий 30 мас. % B_2O_3 , представлен кристаллитами без четкой огранки, окруженными аморфной фазой (см. рис. 5, д). На снимках высокого разрешения в случае образцов с массовой долей B_2O_3 20 и 30 % наблюдаются плоскости кристаллической решетки с периодичностью 0.136, 0.194, 0.236 и 0.264 нм (± 0.005 нм). Данные межплоскостные расстояния наблюдаются как для оксидов алюминия и бора, так и для алюмоборатных соединений.

На ^{27}Al MAS ЯМР-спектрах высушенных образцов, независимо от концентрации вве-

денного оксида бора, наблюдается единственный резонанс в области 10 м. д., соответствующий атомам Al в октаэдрической координации в псевдобемите. Следовательно, введение боратных ионов не влияет на объемную структуру гидроксида алюминия на данной стадии приготовления, а частицы борсодержащей фазы, скорее всего, диспергированы на поверхности псевдобемитных кристаллов.

Прокаливание боратсодержащих образцов приводит к появлению в их ^{27}Al MAS ЯМР-спектрах (рис. 6, а) сигналов от атомов Al в тетраэдрической и октаэдрической координациях (химический сдвиг около 70 и 10 м. д. соответственно), что характерно для γ - Al_2O_3 . Интегрирование соответствующих пиков после их разложения показывает (табл. 1), что соотношение форм алюминия в образцах с разным содержанием B_2O_3 варьирует, а доля тетраэдрических атомов снижается с 21 до 3 % при повышении массовой доли оксида бора с 2 до 30 %. Согласно данным [2, 14], снижение доли тетраэдрических атомов алюминия связано с замещением анионов AlO_4^{3-} на BO_4^{3-} в структуре оксида, а также переходом части алюминия в пентакоординированное состояние. Присутствие пентакоординированных атомов алюминия в исследуемой системе проявляется в виде резонанса с низкой интенсивностью в области 40 м. д. Доля таких атомов в образце, содержащем 10 мас. % оксида бора, составляет 0.5 %, а при более высоких содержаниях модификатора возрастает

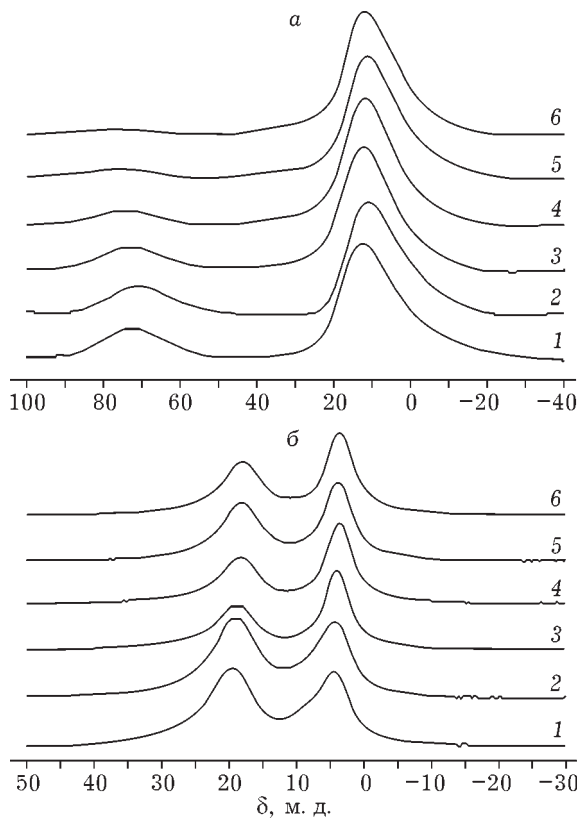


Рис. 6. ^{27}Al (а) и ^{11}B (б) MAS ЯМР-спектры образцов боратсодержащего оксида алюминия (550 °С). Содержание B_2O_3 , мас. %: 2 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6).

ТАБЛИЦА 1

Соотношение атомов алюминия и бора в различных координациях в образцах боратсодержащего оксида алюминия

Содержание B_2O_3 , мас. %	Относительное содержание атомов, %				
	Al			B	
	О	Т	П	Т	Тр
2	79	21	–	39	61
5	81	19	–	40	60
10	85	14	0.5	53	47
15	87	10	3	54	46
20	89	8	3	49	51
30	93	3	4	52	48

Примечания. 1. О – октаэдрическая, Т – тетраэдрическая, П – пентаэдрическая, Тр – тригональная координации. 2. Прочерк – отсутствует.

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики образцов боратсодержащего оксида алюминия

Содержание B_2O_3 , мас. %	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, нм
0	219	0.54	9.9
2	254	0.56	8.8
5	292	0.59	8.1
10	257	0.55	8.6
15	228	0.51	9.0
20	210	0.47	8.9
30	168	0.40	9.5

до 3–4 %. Следует отметить наличие низкочастотных хвостов сигналов атомов алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координациях. Это может свидетельствовать о некоторой разупорядоченности в структуре Al_2O_3 .

^{11}B MAS ЯМР-спектры как высушенных, так и прокаленных образцов (см. рис. 6, б), включают два хорошо разрешенных резонанса с химическими сдвигами ~18 и ~3 м. д., которые относятся к атомам бора в тригональной и тетраэдрической координациях соответственно. Количественная оценка соотношения различных форм бора, проведенная посредством интегрирования соответствующих пиков (см. табл. 1), показывает, что с увеличением содержания оксида бора в системе до 15 мас. % доля атомов бора в тетраэдрической координации возрастает, а при более высоком содержании B_2O_3 она практически не изменяется.

Изотермы адсорбции азота алюмооборатных носителей, согласно классификации IUPAC, соответствуют IV типу изотерм, которые характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и типичны для мезопористых материалов [19].

Текстурные характеристики прокаленных образцов приведены в табл. 2. Зависимость удельной поверхности для исследуемых образцов имеет экстремальный характер, максимальное значение наблюдается для образца, содержащего 5 мас. % B_2O_3 . Удельный объем пор для образцов с концентрацией оксида бора до 15 % B_2O_3 практически одинаковый, а при дальнейшем увеличении содержания B_2O_3 снижается на 15–20 %. Более низкие значения параметров $S_{уд}$ и $V_{пор}$ для об-

разца с массовой долей B_2O_3 30 % связаны с наличием на его поверхности свободного оксида бора, не вступившего во взаимодействие с оксидом алюминия.

Для оксида алюминия КРПР имеется широкое распределение в области 3–40 нм с максимумами средних диаметров пор 4.2 и 8.1 нм. Увеличение содержания оксида бора до 5 мас. % приводит к распределению мезопор по размерам в этой же области, но с одним максимумом (6.0 нм) на КРПР. С дальнейшим ростом содержания B_2O_3 происходит только некоторое снижение интенсивности на КРПР и незначительное смещение максимума в область более мелких пор без перераспределения мезопор по размерам.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использованный в данной работе метод синтеза оксидных систем $B_2O_3-Al_2O_3$, основанный на обработке псевдобемита водными растворами ортоборной кислоты с последующим упариванием, сушкой и прокаливанием, позволяет получать материалы с развитой текстурой ($S_{уд} = 170-290$ $м^2/г$; $V_{пор} = 0.40-0.59$ $см^3/г$). Данный метод синтеза более прост в исполнении по сравнению с традиционным методом соосаждения и не приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор в широком интервале концентраций модифицирующей добавки, в отличие от пропитки оксидов алюминия. Кроме того, он позволяет избежать потерь оксида бора на стадии упаривания, что зачастую происходит при приготовлении боратсодержащих катализаторов.

2. По данным методов термогравиметрии и рентгенофазового анализа, введение оксида бора в псевдобемит затрудняет кристаллизацию из него оксида алюминия при температурной обработке, а введение модификатора в количестве 15 мас. % и более способствует формированию рентгеноаморфного материала. При этом, согласно данным ПЭМ ВР, полученные рентгеноаморфные боратсодержащие оксиды алюминия состоят из аморфных и кристаллических первичных частиц.

3. Методом MAS ЯМР установлено, что при увеличении содержания B_2O_3 в образцах снижается доля атомов алюминия в тетраэд-

рической координации и возрастает доля пентакоординированных атомов алюминия и атомов бора в тетраэдрической координации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ламберов А. А., Ситникова Е. Ю., Гильманов Р. Р., Сидоров Н. А. // Катализ в пром-сти. 2010. № 3. С. 55–62.
- 2 Peil K. P., Galya L. G., Marcelin G. // J. Catal. 1989. Vol. 115, No. 2. P. 441–451.
- 3 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A., Navio J. A., Maciasy M. // J. Catal. 1998. Vol. 173, No. 2. P. 333–344.
- 4 Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 249–255.
- 5 Flego C., Parker Jr. W. // Appl. Catal. A: Gen. 1999. Vol. 185, No. 1. P. 137–152.
- 6 Curtin T., McMonagle J. B., Ruwet M., Hodnett B. K. // J. Catal. 1993. Vol. 142, No. 1. P. 172–181.
- 7 Xui T., Wang J., Liu Q. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. Vol. 143, No. 2–3. P. 362–367.
- 8 Colorio G., Vadrine J. C., Auroux A., Bonnetot B. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. Vol. 137, No. 1. P. 55–68.
- 9 Sibeijn M., Vanveen J. A. R., Bliet A., Moulijn J. A. // J. Catal. 1994. Vol. 145, No. 2. P. 416–428.
- 10 Лавренов А. В., Булчевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 87–95.
- 11 Rinaldi N., Usman, Al-Dalama K., Kubota T., Okamoto Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 360, No. 1. P. 130–136.
- 12 Torres-Mancera P., Ramirez J., Cuevas R., Gutiérrez-Alejandre A., Murrieta F., Luna R. // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108 P. 551–558.
- 13 Chen Y.-W., Li C. // Catal. Lett. 1992. Vol. 13, No. 4. P. 359–361.
- 14 Forni L., Fornasari G., Tosi C., Trifiro F., Vaccari A., Dumeignil F., Grimblot J. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 248, No. 1–2. P. 47–57.
- 15 Chen T. D., Wang L., Chen H. R., Shi J. L. // Mater. Lett. 2001. Vol. 50, No. 5–6. P. 353–357.
- 16 Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, No. 9. P. 2369–2377.
- 17 Sato S., Hasebe H., Sakurai H., Urabe K., Izumi Y. // Appl. Catal. 1987. Vol. 29, No. 1. P. 107–115.
- 18 Simon S., Vander Pol A., Reijerse E. J., Kentgens A. P. M., Moorsel G. J. van, Boer E. de // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. Vol. 90, No. 18. P. 2663–2670.
- 19 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 29.