

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR2022359

Применение продукта термической активации гиббсита в синтезе носителей и катализаторов

Н. А. ПАХОМОВ, Б. П. ЗОЛотовский

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург (Россия)**E-mail: prakhomov@mail.ru*

Аннотация

В обзоре рассмотрена история развития и внедрения метода термоактивации гиббсита в России, физико-химические основы метода и перспективы его использования для приготовления носителей и катализаторов на основе оксида алюминия. Рассмотрен вклад Р. А. Буянова и сотрудников его лаборатории в развитие научных основ и практического применения метода термоактивации.

Ключевые слова: термохимическая активация, гиббсит, псевдобемит, оксид алюминия

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) широко используется в качестве носителя и катализатора в различных химических и нефтехимических процессах [1, 2]. Исходными соединениями при приготовлении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выступают гидроксиды алюминия псевдобемитной или бемитной структуры, синтез которых ведут с использованием трех основных технологий:

- 1) осаждение из алюминийсодержащих растворов, получаемых растворением технического гидрата глинозема (гиббсита/гидраргиллита) в кислотах или щелочах;
- 2) гидролиз алкоголятов – золь-гель метод;
- 3) быстрая (мгновенная) термическая обработка гиббсита.

В СССР и Российской Федерации (РФ) основная масса $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производилась и производится по первой технологии. Наилучшими качествами обладает оксид алюминия, получаемый из псевдобемита нитратно-аммиачного осаждения (ТУ У 24.4-19090885-002:2012) в ОАО «Катализатор» (Украина). Однако рынок данного сорта псевдобемита для использования его в РФ в настоящее время практически утерян.

В этой связи в РФ псевдобемит получают только по алюминатной технологии [3].

В связи с дефицитом качественного псевдобемита в России в последние годы большой интерес приобретает третий метод. Образующийся при быстрой термической обработке гиббсита (гидраргиллита) продукт обладает высокой химической активностью и легко регидратируется в псевдобемит или байерит, которые в дальнейшем используются для получения активных оксидов алюминия. В целом реализуется технология, которая характеризуется малым количеством сточных вод и вредных газовых выбросов. В настоящем обзоре рассмотрена история развития и внедрения метода термоактивации в нашей стране, физико-химические основы метода и перспективы его использования для приготовления алюмооксидных носителей и различных катализаторов на основе оксида алюминия. При этом, как это следует из цитируемых по ходу изложения литературных источников, отмечена большая роль Р. А. Буянова и сотрудников его лаборатории в развитии научных основ и в практическом применении метода термоактивации.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА БЫСТРОГО НАГРЕВА ГИББСИТА

Метод быстрого нагрева гиббсита для перевода его в химически активное состояние был впервые предложен французским исследователем F. Saussol в 1950-х годах [4]. Получаемый в рамках предложенного метода продукт получил название “флаш-продукт” (от английского flash product).

В последующем этот метод стал использоваться в СССР. Впервые он был разработан в начале 1970-х годов в Институте катализа СО АН (Новосибирск) [5]. Первоначально он назывался методом терморазложения [3, 5], впоследствии по предложению Р. А. Буянова и сотр. получил название “метод термохимической активации (ТХА)” [6], а позже – “метод центробежной термоактивации (ЦТА)” [7].

Название метода в значительной степени определялось конструкцией реактора и способом подвода тепла к гиббситу. Можно выделить три группы типичных конструкций с разновидностями в каждой из них.

1. К первой группе относятся реакторы, обеспечивающие термическую активацию гиббсита за счет контакта с потоком горячего газообразного теплоносителя.

Один из первых вариантов аппаратного оформления процесса получения активированного оксида из гиббсита в контакте с потоком горячего газообразного теплоносителя был предложен в отмеченном выше патенте [4]. Аппарат представляет собой коническую камеру (рис. 1, позиция 1), изготовленную из огнеупорного материала. Камера работает по принципу циклона. Горячие газы и предварительно нагретый гидроксид алюминия вместе поступают в нее тангенциально через тугоплавкую трубку 2. Время пребывания сырья с теплоносителем составляет от долей секунды до нескольких секунд. Заявленная производительность аппарата составляет до 100 кг/ч, температура в зоне прокаливания может варьироваться в диапазоне от 400 до 1000 °С. Содержание воды в активированном образце в зависимости от температуры и времени контакта составляет 0.32–0.02 моль H_2O /моль Al_2O_3 . Максимальное значение удельной поверхности активируемого продукта достигает 260 m^2/g (при температуре газа 575 °С), минимальное (125 m^2/g) – при температуре 977 °С. Установлено, что с ростом температуры активации снижается адсорбционная способ-

ность продукта термической активации, что, по-видимому, связано со спеканием пор.

К недостаткам данной установки можно отнести:

- высокие удельные затраты энергии (18 кДж/г);
- высокие капитальные затраты;
- плохая воспроизводимость свойств продуктов.

Впоследствии изобретатели химических реакторов для термической активации кислородсодержащих соединений так или иначе воспроизводили основные идеи F. Saussol:

1) движение порошка происходит в потоке горячего газообразного теплоносителя;

2) время пребывания порошка в зоне термической активации составляет несколько секунд.

В рамках этого способа работал предложенный Р. А. Буяновым реактор термохимической активации (ТХА-реактор) гиббсита [6, 8] (рис. 2). Технический гидрат глинозема без подсушки из бункера-дозатора (см. рис. 2, позиция 2) питате-

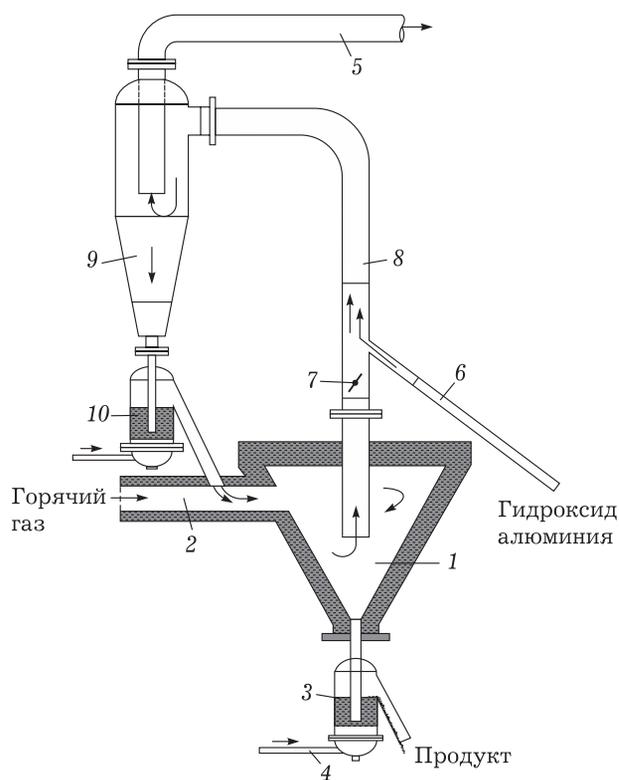


Рис. 1. Принципиальная схема реактора F. Saussol [3]: 1 – реакционная камера; 2 – труба подачи горячего газа; 3 – затвор для продукта; 4 – труба подачи сжатого воздуха; 5 – трубопровод отвода газа; 6 – труба подачи гидроксидов алюминия; 7 – затвор уравнивания соотношения газ/гидроксид; 8 – труба предварительного нагрева гидроксидов; 9 – циклон; 10 – затвор для нагретого гидроксидов.

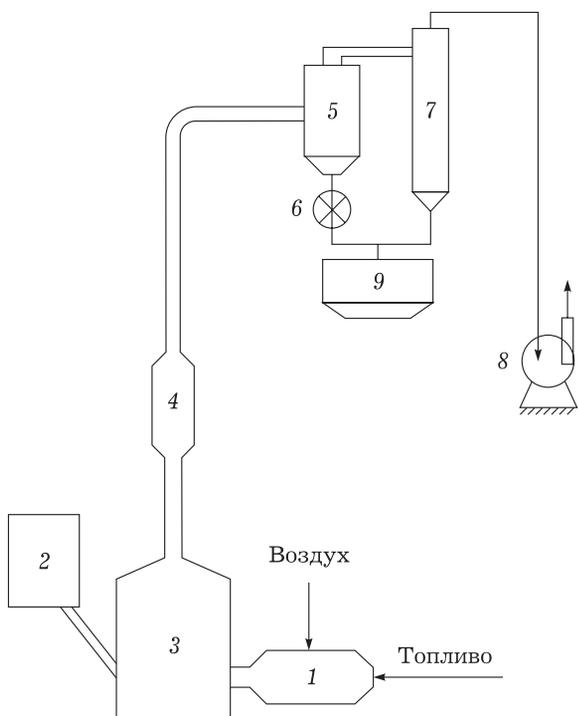


Рис. 2. Принципиальная схема установки с ТХА-реактором гиббсита: 1 – теплогенератор; 2 – бункер с дозатором; 3 – реактор термоактивации; 4 – завихритель; 5 – циклон; 6 – мельница; 7 – циклон; 8 – вентилятор; 9 – бункер сбора продукта.

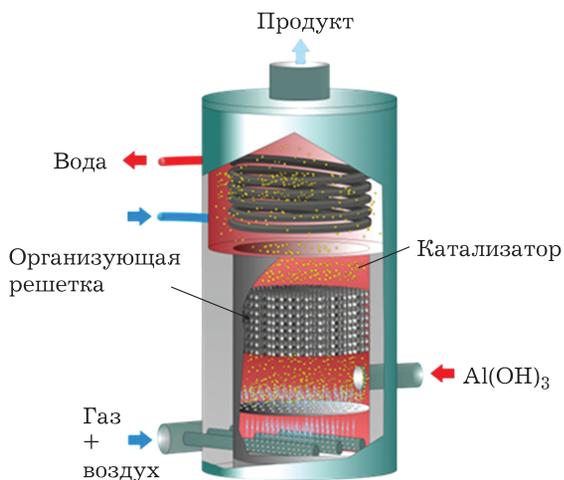


Рис. 3. Каталитический генератор тепла (ИК СО РАН, Новосибирск) [5].

лем тарельчатого типа подается в ТХА-реактор 3. Одновременно в реакционную зону ТХА-реактора из теплогенератора 1 подают нагретый воздух. Нагрев воздуха осуществляют за счет тепловой энергии, образующейся при сжигании дизельного топлива. Термообработка гидрата глинозема в ТХА-реакторе происходит в режи-

ме пневмотранспорта. Весь узел ТХА работает под разрежением (до 200 мм вод. ст.), которое обусловлено прокачиванием нагретого воздуха через всю систему вентиляторами 8.

2. Во второй группе реакторов термоактивации подвод тепла осуществляется за счет контакта частиц гиббсита с твердым сферическим катализатором, разогретым за счет каталитического сгорания на нем газообразных углеводородов.

В данной схеме процесса катализатор работает в режиме псевдооживления, а гиббсит – в транспортном режиме. Это обеспечивает высокий массо- и теплообмен, а свойства конечного продукта не зависят от фракционного состава гиббсита. Впоследствии такие установки получили более широкое распространение и стали называться каталитическими генераторами тепла (КГТ) [5] (рис. 3).

К числу достоинств данных аппаратов можно отнести:

- меньшие размеры и металлоемкость конструкций по сравнению с флэш-реакторной установкой;

- снижение эмиссии вредных выбросов.

3. В третьей группе реакторов термическая активация осуществляется за счет центробежного скольжения частиц гиббсита по твердой разогретой поверхности. В качестве такой поверхности могут выступать лабораторные вращающиеся электрические печи или промышленные вращающиеся барабанные печи.

Особая конструкция аппаратов термоактивации была разработана в Сибирском отделении РАН; они получили серийное наименование “центробежный флэш-реактор (ЦЕФЛАР™)” [9]. Здесь можно также отметить существенную эволюцию конструкции реактора. Сначала в качестве твердого теплоносителя использовалась коническая тарель, для изготовления которой требовалось дорогостоящее штамповочное оборудование. Впоследствии тарель была заменена на вертикальный барабанный реактор (рис. 4) [10].

В барабанном аппарате порошок гиббсита подается сверху на специальное распределительное кольцо, которое равномерно его распределяет по внутренней окружности вращающегося барабана. Частицы гиббсита под действием центробежной силы, силы трения и силы тяжести совершают движение вниз по разогретой поверхности барабана. Выделяющиеся при дегидратации пары воды отводятся из зоны реакции принудительной вентиляцией.

По технологии ЦЕФЛАР™ с барабанным центробежным реактором в настоящее время разработаны опытно-промышленные установки с производительностью до 50 кг/ч.

По утверждению разработчиков, технология ЦЕФЛАР™ имеет ряд очевидных достоинств [7]. К ним, например, относятся: устойчивость режима термообработки с достаточно точным контролем температуры процесса, управление временем процесса путем изменения скорости вращения твердого теплоносителя, высокая скорость нагрева частиц порошка и их закалки, компактность устройства, экологичность и др. [10].

В настоящее время в РФ продукты термоактивации гидроксида алюминия (гиббсита) для свободной продажи на рынке выпускают несколько предприятий: ООО «Микроинтек» (Екатеринбург), ООО «Новомичуринский катализаторный завод» (Новомичуринск, Рязанская обл.), ОАО «СКТБ «Катализатор»» (Новосибирск). Для собственных нужд термоактивированный продукт производит ООО «Фор-Алюмина» (Яровое, Алтайский край) и ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (Ишимбай).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В чем особенность метода термоактивации и почему он является альтернативой методу пересадки в производстве оксидов алюминия? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим физико-химические основы данного метода, впервые детально изложенные в работе Р. А. Буянова с сотр. [6].

Основные положения метода термоактивации гиббсита базируются на представлениях о механизме процесса дегидратации кристаллических гидроксидов [6]. Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при их нагреве определяются особенностями протекания двух основных процессов: удалением ОН-групп и переходом кристаллической структуры гидроксида через аморфную фазу в кристаллическую структуру оксида.

При обычных скоростях нагрева (<100 °С/мин) указанные процессы для многих гидроксидов, в том числе и гидроксидов алюминия, сопряжены. Поэтому на кривых термического анализа (ДТА) имеются один или несколько эндотермических эффектов (рис. 5), сопровождающихся потерей массы, и отсутствуют экзоэффекты, обусловленные кристаллизацией оксидной фазы [11].

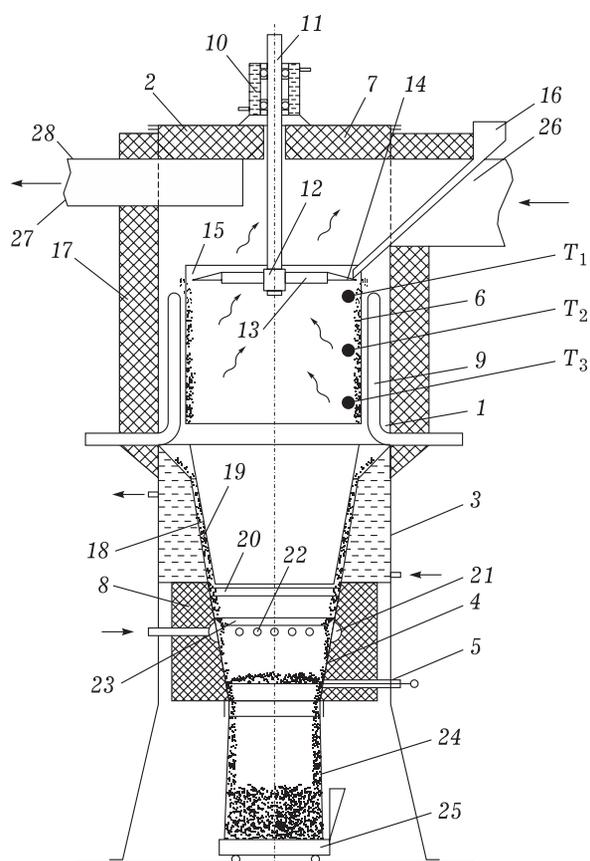


Рис. 4. Схема лабораторного образца центробежного реактора барабанного типа [10]: 1 – корпус; 2 – съемная крышка; 3 – закалочный холодильник; 4 – накопитель; 5 – запорное устройство типа шибера; 6 – вращающийся цилиндрический барабан; 7 – теплоизоляция крышки; 8 – теплоизоляция накопителя; 9 – трубчатые электронагреватели (ТЭНы); 10 – охлаждаемый корпус; 11 – вал мешалки; 12 – ступица; 13 – ребра; 14 – распределительное кольцо; 15 – зазор; 16 – желоб; 17 – теплоизоляция корпуса; 18 – металлический экран; 19, 20 – зазоры; 21 – распределительный коллектор; 22 – отверстия; 23 – отбойный козырек; 24 – съемная тара; 25 – наполные весы; 26, 27 – патрубки; 28 – регулируемая заслонка.

При такой стандартной, фактически равновесной термообработке дегидратация гиббсита приводит к образованию малоактивной χ -фазы оксида алюминия [11] (рис. 6). На кривой термического анализа гиббсита (см. рис. 5) это проявляется в интенсивном эндотермическом эффекте при 300 °С. Именно по этой причине гиббсит для получения активных γ - и η -фаз Al_2O_3 подвергают перерастворению с последующим осаждением и получением в зависимости от условий псевдобемита или байерита.

Помимо χ -фазы при стандартном прокаливании гиббсита образуется также бемит за счет возникновения внутримолекулярных гидротермальных условий в частицах гиббсита с размером больше 0.5 мкм. На кривой дегидра-

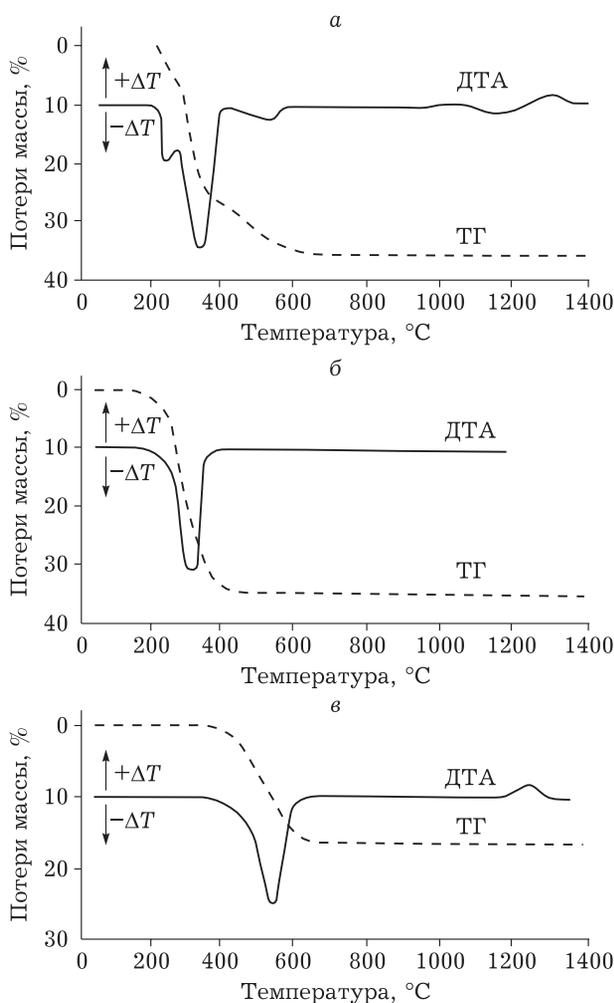


Рис. 5. Кривые термического анализа разложения гиббсита ($d = 139$ (а) и 0.5 мкм (б)) и бемита (в) [11].

тации гиббсита (см. рис. 5, а) это проявляется в наличии эндозффекта при $240\text{--}250$ °С образования бемита (AlOOH) и его разложении до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 520 °С.

Однако отсутствие экзотермических эфффектов на кривых ДТА вовсе не означает, что стадии кристаллизации аморфного оксида алюминия нет в принципе: просто она накладывается на эндотермическую стадию дегидратации и маскируется последней. Оказалось, что эти стадии можно “разнести” по температурам, если проводить процессы дегидратации в условиях, далеких от равновесия. Одним из таких методов и является термическая активация кристаллических тригидроксидов алюминия. В рамках данного метода неравновесность процесса дегидратации обеспечивается [6]:

– высокой скоростью нагрева (>1000 °С/мин) гранул гиббсита до температуры реакции;

– мягкими температурными условиями активации – температура в зоне реакции близка к температуре фазового превращения гидроксид-оксид;

– поддержанием на определенном уровне парциального давления паров воды в газовой фазе для предотвращения перегрева системы и кристаллизации оксидной фазы;

– быстрым охлаждением (“закаливанием”) продуктов активации до температуры окружающей среды с целью предотвращения обратного процесса регидратации парами воды образовавшегося продукта.

Термообработка гиббсита в приведенных выше условиях позволяет осуществить “неполное” разложение, “остановив” его путем закалки на стадии разрушения кристаллической структуры гидроксида, когда структура устойчивого “низкотемпературного” оксида еще не сформирована [6]. При этом образуется продукт в метастабильном состоянии с сильно разупорядоченной структурой, который, как было указано выше, в зависимости от метода его получения назван продуктом ТХА [6], продуктом терморазложения (ТР) [3, 12] или продуктом ЦТА [7, 10].

Данные о структуре и физико-химических свойствах аморфного продукта термоактивации в литературе достаточно противоречивы и неоднозначны.

В ряде работ на основании исследований свойств продуктов термоактивации гиббсита комплексом физико-химических методов утверждается [6, 7, 12], что при определенных условиях проведения процесса возможно практически полное разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием рентгеноаморфного малодегидратированного соединения с развитой системой пор и брутто-составом $\text{Al}_2\text{O}_3 - x(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $x = 0\text{--}0.28$, $n = 0.03\text{--}1.8$). По сути, это соединение является гидроксидом алюминия с неупорядоченной структурой, обладающим высокой удельной поверхностью и химической активностью. Высокая химическая активность проявляется в том, что при контакте с водой происходит обратный процесс регидратации с образованием кристаллических фаз гидроксида алюминия. При регидратации в различных средах могут быть получены гидроксиды алюминия: псевдобемит или байерит, из которых при последующем прокаливании получают активные формы оксида алюминия [13–15].

В отличие от оксидов $\text{Al}(\text{III})$, у термоактивированных продуктов, по данным спектров ЯМР ^{27}Al высокого разрешения, наблюдаются

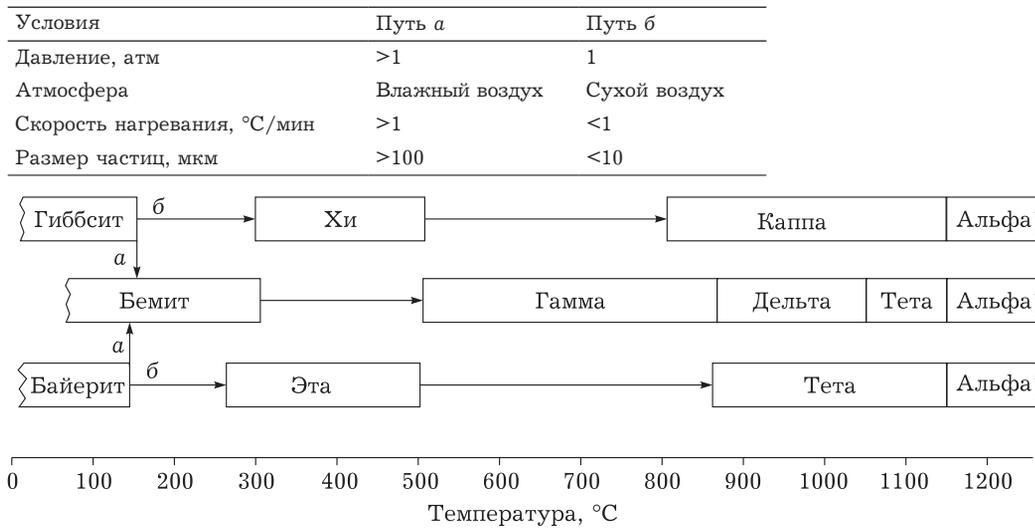


Рис. 6. Схема фазовых превращений при термической обработке гидроксидов алюминия [11].

три сигнала: сильный по интенсивности с химическим сдвигом 3.0 м. д. и два слабых с химическими сдвигами 68.0 и 37.0 м. д. Сигнал с химическим сдвигом 3.0 м. д. обусловлен ионами алюминия, находящимися в октаэдрическом окружении по кислороду [6]. Два других сигнала (68.0 и 37.0 м. д.) относятся к ионам Al(III) в тетраэдрическом и пятикоординированном окружении по кислороду соответственно. При этом, по данным ЯМР ^{27}Al , большая часть катионов после дегидратации гидраргиллита в неравновесных условиях сохраняет свое октаэдрическое окружение.

По данным сканирующей электронной микроскопии, в процессах ЦТА, ТХА и ТР образуются частицы, представляющие собой псевдоморфозу по отношению к исходному гиббситу, т. е. процесс терморазложения имеет характер псевдоморфного перехода – при обработке форма и размер частиц остаются неизменными (диспергирование исходного вещества не происходит) [6, 7]. Удельная поверхность продуктов термической активации возрастает с 1–5 до 50–300 м²/г, в основном за счет формирования разветвленной системы микро- и мелких мезопор в объеме грубодисперсных частиц, из которых состоят гранулы исходного вещества [6, 7, 16].

В других исследованиях продукт термоактивации называется $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гидратируемым оксидом алюминия [17], а также неупорядоченным χ -подобным Al_2O_3 [18]. Причем названия “ χ -подобный Al_2O_3 ” и “аморфная гидроксидная фаза” часто встречаются в одних и тех же работах.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Методы определения фазового состава продуктов активации

Несмотря на потенциальные возможности получения аморфного продукта в процессе термоактивации, на практике фазовый состав продуктов может быть существенно неоднородным. Помимо целевого аморфного оксида алюминия в продуктах могут содержаться неразложившийся гиббсит ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), бемит (AlOOH), а также кристаллические мелкодисперсные фазы χ - и γ -оксидов алюминия.

Присутствие фазы бемита, как показано выше, неизбежно связано с возникновением внутриглобулярных гидротермальных условий при дегидратации крупных частиц гиббсита. А поскольку все промышленные партии гиббсита имеют фракционный состав от 5 до 150 мкм, то образование бемита в процессе термоактивации неизбежно. Кристаллический мелкодисперсный γ -оксид алюминия образуется при разложении бемита, а кристаллическая χ -фаза – при проведении процесса в высокотемпературном режиме или с малыми скоростями нагрева, что позволяет пройти более медленной (по сравнению с реакцией дегидратации) реакции формирования кристаллического оксида [6, 8, 14].

Фазовый состав продуктов, как правило, контролируют двумя методами: по данным рентгенофазового анализа (РФА) и синхронного дифференциального термического анализа (ДТА-ТГ). В первом методе используют специальным об-

разом построенные калибровочные кривые бинарных механических смесей перечисленных выше продуктов [19]. Для проведения количественного анализа выбирают следующие эталоны гидроксидов: гиббсит, байерит и окристаллизованный бемит, а также псевдобемит, полученный методом осаждения. При построении градуировочных графиков для каждой смеси используют соотношения интенсивностей определенных линий, относящихся к разным фазам, при этом выбирают близлежащие аналитические линии. Измерение соотношения интенсивностей избавляет от необходимости стандартизации плотности прессовки, выбора определенных навесок и других частных случаев приготовления образца для исследования, а также соблюдения точных условий рентгенографирования.

Во втором методе расчеты ведут по количеству выделяющейся воды в диапазоне температур, соответствующем температурным областям разложения остаточного гиббсита, бемита и аморфного продукта. Примеры кривых ДТА и ТГ продуктов, полученных в различных условиях термоактивации, представлены в работе [7]. Расчет содержания той или иной фазы проводят исходя из стехиометрического уравнения ее дегидратации.

Данные этих двух методов часто существенно различаются [18]. Особенно большую ошибку дает метод РФА, что связано с трудностью приготовления в чистом виде рентгеноаморфной фазы, подобной аморфному продукту термоактивации. В этой связи предпочтение для количественного анализа отдается методу термического анализа.

Однако оба метода не позволяют надежно определить содержание рентгеноаморфной фазы, так как в ее состав помимо собственно активной аморфной фазы могут входить высокодисперсные (с размером частиц < 2 нм) не определяемые методом РФА кристаллические алюмооксидные фазы. В этом случае для полноты характеристики получаемого продукта прибегают к методу химического растворения, который позволяет оценить так называемую химическую активность образцов. Химическую активность определяют по стандартизованной методике [12], измеряя степень растворения термоактивированных продуктов и эталонных (гидраргиллит/гиббсит, бемит, псевдобемит) образцов в $50\text{--}100\text{ см}^3$ 20 % раствора NaOH. Недавно [20] в дополнение к этой методике определения химической активности была предложена методика регидратации продукта в мягких

условиях в щелочной или кислой средах с целью определения в продукте термоактивации доли легкогидратируемой аморфной фазы.

Качественной характеристикой наличия аморфной фазы в продукте термоактивации является экзоэффект на кривых ДТА в области $800\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ [7], который указывает на протекание процесса кристаллизации аморфной фазы.

Влияние параметров процесса термической активации гиббсита на состав получаемых продуктов

Анализируя имеющуюся в литературе информацию, можно выделить следующие основные параметры процесса, влияющие на состав продуктов термоактивации [3, 5–8, 10, 12]:

- температура процесса;
- время пребывания исходного сырья (время контакта) и продуктов в зоне реакции;
- массовая скорость подачи сырья;
- парциальное давление паров воды в зоне реакции;
- морфология исходного гиббсита, определяемая методом его получения.

Эти параметры являются общими для всех возможных технологических вариантов процесса. Отличия могут проявляться только в абсолютных величинах того или иного параметра в зависимости от типа реактора термоактивации.

Для последующих процессов переработки продуктов термоактивации в продукты регидратации важно оценить зависимость содержания неразложившегося гиббсита и бемита, а также количество аморфной фазы от параметров процесса.

Присутствие гиббсита в образцах свидетельствует о неполном терморазложении исходного вещества. Это возможно, например, в следующих случаях:

1. Температура поддерживается на уровне, недостаточном для быстрого прогрева частиц гиббсита (особенно наиболее крупных, с размером более $80\text{--}100\text{ мкм}$) за время их пребывания в горячей части реактора до температуры завершения дегидратации гиббсита. Как следствие, крупные частицы продукта зачастую содержат наибольшее количество $\text{Al}(\text{OH})_3$, что, например, подтверждается фазовым анализом образцов после рассева с выделением фракции $>90\text{ мкм}$ [7].

2. Массовый расход реагента превышает характерную для каждого реактора оптимальную величину, которая зависит от конкретного типа

реактора. В любом случае избыточный расход снижает теплоотдачу в слое или потоке гиббсита, и значительная его часть не успевает прогреться до температуры дегидратации.

3. Аналогичным образом влияет и время контакта. Уменьшение времени контакта ниже оптимального значения для конкретного типа реактора также приводит к проскоку исходного гиббсита.

Для реакторов получения ЦГА-продуктов минимальное количество неразложившегося гиббсита достигается при температурах выше 450–500 °С [7]. В реакторе получения ТХА-продукта в зависимости от времени контакта температура полного разложения гиббсита наблюдалась в интервале 395–420 °С [14, 21].

Второй важной кристаллической примесью в продуктах термоактивации является бемит. Образование бемита при термоактивации, как было сказано выше, обусловлено гидротермальными условиями терморазложения гиббсита в объеме “крупных” частиц. При повышении температуры процесса до температуры дегидратации бемита (510–520 °С) его содержание снижается вплоть до полного исчезновения. Однако в литературе практически не раскрыт механизм такого эффекта: либо при высоких температурах термоактивации бемит не образуется совсем, либо он образуется и быстро дегидратируется. В работе [22] специальными экспериментами было показано, что быстрый нагрев бемита до температуры его дегидратации (в отличие от гиббсита) не приводит к образованию аморфного продукта, т. е. бемит не подвергается процессу термоактивации. Здесь образуется плохо окристаллизованный γ -оксид алюминия. Таким образом, вопрос об образовании и разложении бемита, а также о возможном наличии в продуктах активации слабо окристаллизованной высокодисперсной фазы γ -оксида алюминия остается открытым.

Следует отметить, что повышение температуры в зоне термоактивации с целью исключения присутствия кристаллических гидроксидных фаз в продукте, в том числе и фазы бемита, может привести к нежелательному эффекту образования высокодисперсной кристаллической χ -фазы. В работах Р. А. Буянова с сотр. [14, 23] были сформулированы условия получения максимального содержания аморфной фазы в продукте ТХА гиббсита. Было показано, что температурный интервал от полного исчезновения гиббсита до начала образования кристаллической χ - Al_2O_3 составляет всего 65–

80 °С. В этой связи оптимальные температуры получения не менее 90 % аморфной фазы в зависимости от времени контакта (2.5–7.0 с) составляют 420–395 °С. Термообработка выше этого предела приводит к снижению количества аморфной фазы и, как следствие, к снижению химической активности образцов, а также способности регидратации в мягких условиях.

Важным параметром в процессе термоактивации является парциальное давление паров воды, выделяющихся при дегидратации. Впервые существенное влияние этого параметра было также отмечено в работах, проводимых под руководством Р. А. Буянова [14]. Снижение парциального давления путем интенсивной откачки паров воды ниже определенного уровня может привести к эффекту, аналогичному процессу перекаливания, т. е. к ускорению кристаллизации χ - Al_2O_3 . Однако избыточное содержание паров воды может дать обратный эффект – регидратацию продукта. Так, например, при проведении процесса без принудительной вентиляции на первых установках ЦЕФЛАР™ пары воды попадали в зону закалки и в продукте образовывалось до 20–30 % высокодисперсного псевдобемита [7].

К числу важных факторов, влияющих на свойства продуктов термоактивации, относится морфология исходных частиц гиббсита [20], определяемая методом получения гиббсита. В нашей стране гиббсит производят по двум технологиям:

- 1) по методу Байера из бокситов;
- 2) по методу спекания ВАМИ (Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности, ныне — АО “Русал ВАМИ”) из нефелинового концентрата.

По первой технологии получают гиббсит на Богословском алюминиевом заводе (БАЗ, Красноуринск), по второй – на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) “АО РУСАЛ Ачинск” и ООО “Пикалевский глиноземный завод” (ПГК).

В рамках этих технологий получают гиббсит одинакового фазового состава и с примерно одинаковым содержанием примесей оксидов натрия и кремния, но с существенно различающейся морфологией частиц. Типичные электронно-микроскопические снимки продуктов термоактивации двух типов гиббсита приведены на рис. 7 [20, 23]. Следует отметить, что форма и размер частиц продуктов активации не отличаются от исходного гиббсита.

Видно (см. рис. 7), что частицы гиббсита, полученные из нефелинового концентрата, состоят

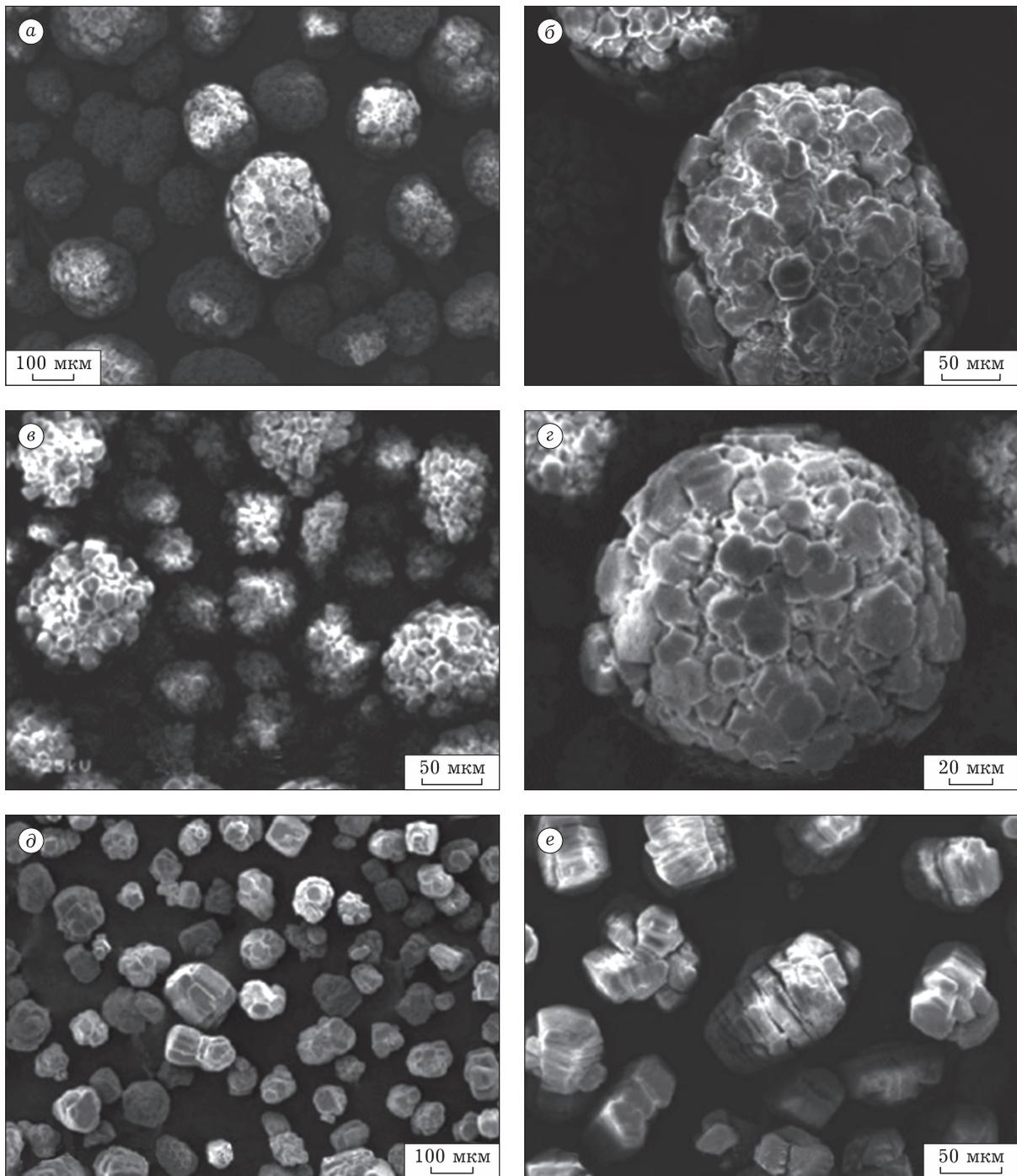


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки продуктов термоактивации гиббсита, полученных из нефелинового концентрата (а, б – АГК, в, г – ПГК) и по методу Байера (д, е – БАЗ) при различном увеличении [23].

из мелких кристалликов, сформированных в более крупные частицы по форме, близкой к сферической, при размере частиц больше 70 мкм. При этом мелкие частицы, полученные на ПГК, имеют более рыхлую структуру. Морфология частиц гиббсита, полученного по методу Байера, и продукта ЦТА на его основе имеют другую морфологию. Крупные частицы представ-

ляют собой сростки нескольких более мелких, но плотных объемных частиц. Можно также заметить, что крупные термоактивированные частицы размером от 100 мкм и выше содержат трещины, расположенные параллельно друг другу. Образование этих трещин есть результат резкого повышения давления паров воды внутри кристаллов во время дегидратации и

выхода этих паров через межслоевую структуру кристаллов гиббсита. Как следствие, при прочих равных условиях термоактивации содержание бемита выше в продукте термоактивации гиббсита, полученного методом Байера. Для него характерно и наибольшее содержание $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все это приводит к тому, что при прочих равных условиях регидратации (размер частиц, время, температура и рН) выход гидроксидов на этом продукте существенно ниже [20].

СПОСОБЫ И УСЛОВИЯ РЕГИДРАТАЦИИ ПРОДУКТОВ ТЕРМОАКТИВАЦИИ

В литературе описано несколько способов регидратации продуктов термоактивации с целью перевода их в псевдобемит:

- 1) в водной суспензии при различных рН, температурах и давлениях;
- 2) в твердой фазе в парах воды;
- 3) в твердой фазе за счет небольшого количества воды при пропитке продукта термоактивации водным раствором предшественника активного компонента.

Выбор режимов регидратации определяется условиями получения конкретного носителя или катализатора и в значительной степени – качеством получаемых продуктов.

Наиболее безотходными и, следовательно, экологичными являются два последних метода. Они нашли практическое применение при производстве ряда важных крупнотоннажных промышленных катализаторов.

Так, при использовании предварительно размолотых в дезинтеграторе порошков продуктов термоактивации методом окатывания на тарельчатом грануляторе при добавлении спрея воды в качестве связующего можно получать сферические гранулы размером от 2 до 5 (8) мм [21, 24–26]. При последующей гидратации полученных гранул в парах воды при 60–100 °С в течение нескольких часов в них формируется фаза псевдобемита и гранулы упрочняются. При прокаливании при 550 °С процесс упрочнения продолжается, формируется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой удельной поверхностью – от 250 до 345 м²/г, объемом пор 0.43–0.60 см³/г. Кроме того, в сферическом носителе может присутствовать и примесь фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, доля которой определяется содержанием гиббсита в продукте активации. Важной особенностью данного способа приготовления является тот факт, что процесс регидратации с образованием псевдобемита протекает в парах воды, т. е. по реакции “твердое – газ”.

Приготовленный по такой технологии сферический оксид алюминия используется в нашей стране и за рубежом в качестве катализатора процесса Клауса [21, 24–26]. Промышленный процесс получения сферического оксида алюминия в России был впервые освоен ООО “Щелковский катализаторный завод” [21, 24], а впоследствии – ООО “Новомичуринский катализаторный завод” [26, 27].

Процесс пропитки термоактивированных аморфных частиц оксида алюминия растворами предшественников активного компонента нашел применение при синтезе микросферических катализаторов для процессов в кипящем слое. Таким способом был получен катализатор оксихлорирования этилена [28] и алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана марки КДМ [23, 29]. В этом случае продукт термоактивации представляет собой фактически исходный носитель, форма и размер частиц которого совпадают с характеристиками исходного гиббсита, поскольку при термоактивации происходит образование псевдоморфозы по исходному веществу без разрушения макрочастиц. Реакция регидратации здесь также протекает в твердой фазе в процессе пропитки носителя водными растворами предшественников активного компонента без изменения морфологии и размера исходных частиц. Однако в случае катализатора оксихлорирования пропитку проводят в избытке пропиточного раствора и поэтому после стадии пропитки катализатор отфильтровывают. В случае алюмохромового катализатора пропитку носителя проводят по влагоемкости с небольшим избытком воды, расходуемым на химическую реакцию регидратации до псевдобемита. При этом формирование в носителе фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит с одновременным образованием активного хромсодержащего компонента [30].

Особенностью приведенных выше примеров является то, что как для катализатора процесса Клауса, так и катализатора дегидрирования не требуется удаления примесей оксида натрия, присутствующих в исходном гиббсите и, следовательно, в продукте термоактивации. Кроме того, носители для этих катализаторов, а также сами катализаторы не так чувствительны к примесям гиббсита и бемита в продукте активации.

Сложнее дело обстоит с алюмооксидными носителями катализаторов, для которых требуется высокая степень очистки от примесей оксида натрия. К числу таких катализаторов относятся катализаторы риформинга, гидрообес-

серивания и др. В этом случае необходимо прибегать к жидкофазному процессу регидратации с использованием операции отмывки получаемого гидроксида алюминия псевдобемитной структуры от примесей натрия. Помимо удаления примесей оксида натрия задачей процесса регидратации в жидкой фазе является синтез псевдобемита, по своим характеристикам близкого к псевдобемиту, получаемому традиционным методом переосаждения. Свойства получаемого псевдобемита: формуемость, удельная поверхность, морфология и т. д., которые в значительной степени определяют структурные и текстурно-механические свойства оксида алюминия, – сильно зависят от содержания примесей гиббсита, бемита и кристаллической χ -подобной фазы Al_2O_3 в продукте термоактивации.

Следует отметить, что, несмотря на многолетнюю историю существования метода термоактивации, приготовление псевдобемита с характеристиками, наиболее близкими к получаемым методами переосаждения, пока еще не нашло широкого практического применения. В качестве немногочисленных примеров промышленного синтеза псевдобемита методом жидкостной регидратации продукта ТХА следует отметить получение гранулированного в виде черенков алюмооксидного катализатора для процесса Клауса ИК-27-22 с удельной поверхностью 220–250 м²/г и суммарным объемом пор 0.65 см³/г [14, 21]. Данная технология была реализована ОАО «Щелковское предприятие Агрохим». Однако впоследствии из-за многостадийности она была заменена на синтез сферического катализатора Клауса ИКА-27-25 методом окатывания порошков продукта ТХА на тарельчатом грануляторе [21].

В качестве второго примера получения промышленного псевдобемита методом регидратации флэш-продукта можно привести гидроксид алюминия марки АОК-63-91 производства АО «СКТБ «Катализатор». Данный продукт рекомендуется фирмой-производителем в качестве связующего при синтезе катализаторов на основе оксида алюминия методом смешения. Однако в открытой литературе нет информации о свойствах получаемого связующего. Исходя из фазового состава исходного флэш-продукта марки АОК-63-93 [31], используемого для его приготовления, можно ожидать, что он содержит примеси гиббсита и бемита. По этой причине на основе данного продукта трудно получить носитель с характеристиками, требуемы-

ми, например, для катализаторов риформинга и гидрообессеривания.

При анализе научной литературы можно выделить два основных режима регидратации продукта термоактивации гиббсита в жидкой фазе:

- в “мягких” условиях при атмосферном давлении при температурах от комнатной до 85–90 °С и в интервале значений рН 4–10.5 [3, 6, 8, 12–19, 21, 31–35];

- в “жестких” гидротермальных условиях при температурах 110–160 °С [13, 34–39].

Выбор режима и условий проведения регидратации определяется:

- качеством исходного продукта термоактивации, зависящим, как это было показано выше, от условий проведения процесса термоактивации;

- требованиями к выходу и морфологии получаемого псевдобемита;

- требованиями к чистоте получаемого носителя;

- требованиями к структурным и текстурно-механическим характеристикам получаемого носителя – оксида алюминия.

При регидратации в “мягких” условиях продукта ТХА природа образующегося гидроксида зависит от величины рН и температуры процесса. При рН < 9 и высоких температурах (до 95 °С) преимущественно образуется псевдобемит. При рН > 9 и низких температурах формируется байерит. В работах Р. А. Буянова с сотр. [21] специально подчеркивается, что для ускорения процесса и глубины регидратации продукт ТХА необходимо подвергать дополнительной механохимической активации (МХА) путем размолла в дезинтеграторных мельницах. При МХА происходят уменьшение размера частиц и накопление избыточной энергии.

Регулирование значения рН в процессе регидратации осуществляют добавлением в суспензию HNO_3 или CH_3COOH для создания кислой среды или NH_4OH – для щелочной. Соотношение жидкость/твердое в суспензии поддерживают в интервалах от (2 : 1)–(3 : 1) до (5 : 1)–(10 : 1). Чем выше соотношение, тем выше скорость регидратации, однако при этом возрастает количество сточных вод. Выходы байерита при регидратации могут достигать до 80–90 мас. % [13], псевдобемита – в основном до 50–55 % [15]. Однако есть сведения о получении до 86–90 % [8, 14]. Такие высокие выходы псевдобемита, по-видимому, могли быть связаны с большим содержанием аморфной фазы в продуктах, получаемых на установке ТХА, а

также дополнительной МХА продукта перед регидратацией. Выход псевдобемита увеличивается с повышением температуры и уменьшением величины рН регидратации. Удельная поверхность образцов с псевдобемитом колеблется от 180–200 до 280–320 м²/г. В таком же пределах варьируется и удельная поверхность получаемого оксида алюминия, прокаленного при температурах не выше 600 °С.

Р. А. Буяновым с сотр. [14, 21, 32] были предложены схемы формирования различных морфологических структур псевдобемита при регидратации в мягких условиях. Предполагается, что регидратация продукта ТХА протекает не через растворение, а по механизму, близкому к механизму “ориентированного наращивания”, предложенному в работах Р. А. Буянова для кристаллизации аморфных осадков гидроксидов алюминия [40]. Регулируя процесс регидратации продукта ТХА путем изменения температуры и природы кислоты модификатора, можно изменять направление формирования морфологических структур псевдобемита. Наиболее предпочтителен путь, приводящий к формированию тонких разупорядоченных фибрилл, которые обеспечивают высокую удельную поверхность, хорошую формуемость и, как следствие, высокую прочность получаемого на его основе оксида алюминия [14, 21, 32].

Специально следует остановиться на роли примесей гиббсита, бемита и кристаллических оксидных фаз, присутствие которых часто наблюдается в товарных продуктах термоактивации. Очевидно, что эти примеси не будут трансформироваться в псевдобемит в условиях “мягкой” жидкофазной регидратации. По этой причине выход псевдобемита при регидратации резко снижается, а в конечном алюмооксидном носителе после прокаливания присутствует смесь фаз: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13–16, 33, 34]. Поэтому для “мягких” условий регидратации с целью получения максимального выхода псевдобемита и содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в носителе с высокой удельной поверхностью требуется продукт с максимальным содержанием аморфной фазы и минимальным количеством кристаллических гидроксидных фаз и примесей $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8, 14]. Однако, как было показано выше, достигнуть такого состава продуктов ТХА на промышленных установках очень трудно. В качестве компромиссного решения возможно проведение режимов термоактивации в мягких температурных режимах, исключающих образования χ -подобной фазы, а при-

меси неразложившегося гиббсита в продукте можно удалить путем МХА в планетарных мельницах. Как было показано в работах [41, 42] МХА в планетарных мельницах переводит гиббсит в рентгеноаморфное соединение состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое легко регидратируется водой до псевдобемита.

Трудности получения высоких выходов псевдобемита в “мягких” условиях регидратации побудили исследователей использовать более “жесткие” режимы регидратации в гидротермальных условиях [13]. В последние годы появились публикации о приготовлении носителей на основе продуктов термоактивации с оптимальными текстурными и прочностными характеристиками для катализаторов гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газойля, основанные на использовании метода гидротермального синтеза [36–38] в сочетании с введением добавок бора на стадии получения псевдобемита [39]. Анализ этих работ показывает, что процесс получения носителя многостадийный и включает в себя следующие операции:

- 1) получение продукта термоактивации гиббсита в флэш-реакторе или по технологии ЦЕФЛАР™;
- 2) размол или МХА продукта в дезинтеграторе или планетарной мельнице;
- 3) гидратация размолотого продукта в водном растворе азотной кислоты при рН 5, температуре 50 °С и продолжительности 2 ч;
- 4) отмывка гидратированного продукта от примесей натрия;
- 5) разделение жидкой и твердой фаз на фильтре;
- 6) гидротермальная обработка осадка в водном растворе азотной или смеси азотной и борной кислот в автоклаве при температуре 150 °С в течение 8 ч;
- 7) распылительная сушка псевдобемитсодержащей суспензии;
- 8) пептизация и пластификация высушенного порошка водным раствором аммиака (0.09 моль NH_3 /моль Al_2O_3) в Z-образном смесителе;
- 9) формование пластичной массы в плунжерном экструдере через отверстия – фильтры в виде трилистника – с диаметром описанной окружности 1.6 мм;
- 10) сушка и термическая обработка экструдатов на воздухе при температуре 550 °С.

Очевидно, что условия проведения каждой стадии могут оказывать существенное влияние на характеристики получаемого носителя. Однако ключевыми являются условия проведения

собственно стадии термической активации и свойства получаемого продукта, которые в значительной степени определяют выбор условий проведения последующих стадий, в том числе и стадии гидротермальной обработки. Выбор стадии гидротермальной обработки связан с неоднократно отмеченным выше фактом наличия в продуктах активации примесей гидроксидных фаз и оксидной χ -подобной фазы. Из диаграммы состояния оксида алюминия известно [43], что все гидроксидные и оксидные фазы в гидротермальных условиях при температурах до 200 °С переходят в бемит. В этой связи процесс гидратации здесь идет не только через стадию твердофазного взаимодействия аморфного оксида алюминия с водой, но и за счет перерастворения кристаллических фаз в гидротермальных условиях при высоких температурах и кислой среде. По своей сложности и аппаратурному оформлению метод регидратации продукта термоактивации с использованием гидротермальных условий приближается к методу переосаждения. Однако неоспоримым преимуществом метода с использованием термоактивации является отсутствие самой “тяжелой” стадии растворения гиббсита в кислотах или основаниях.

Выводы

1. Быстрый нагрев гиббсита до температур выше температуры дегидратации приводит к формированию метастабильного состояния вещества – продукта термической активации с высокой реакционной способностью. Теоретические и практические основы метода термоактивации и последующей регидратации получаемого продукта в гидроксиды алюминия были развиты в работах советских и российских ученых. Значительное место среди этих работ занимают работы Р. А. Буянова и сотрудников его лаборатории.

2. Фазовый состав продуктов термоактивации зависит от комплекса параметров проведения технологического процесса: температуры, времени пребывания исходного сырья (время контакта) и продуктов в зоне реакции; массовой скорости подачи сырья; парциального давления паров воды в зоне реакции; морфологии исходного гиббсита, определяемой технологией его получения.

3. В литературе описано несколько технологических способов регидратации продуктов термоактивации с целью перевода их в псевдобемит:

1) в твердой фазе в парах воды;

2) в твердой фазе за счет небольшого количества воды при пропитке продукта термоактивации водным раствором предшественника активного компонента;

3) в водной суспензии при различных рН, температурах и давлениях.

4. Широкое практическое применение для приготовления многотоннажных носителей и катализаторов нашли методы регидратации в твердой фазе при приготовлении сферического оксида алюминия – катализатора процесса Клауса, и микросферического катализатора дегидрирования. Эти методы наиболее экологичные, так как не используют растворов кислот и оснований и не имеют вредных газовых выбросов и сточных вод. Однако использование метода регидратации в твердой фазе обусловлено спецификой получаемых катализаторов, нечувствительных к примесям оксида натрия в исходном гиббсите.

5. Регидратацию в жидкой фазе после предварительного размола продукта термоактивации проводят в двух режимах:

– в “мягких” условиях при атмосферном давлении при температурах от комнатной до 85–90 °С и в интервале значений рН 4.0–10.5;

– в “жестких” гидротермальных условиях при температурах выше 100 °С и давлениях выше 1 атм в кислой среде. Эти условия способствуют протеканию процесса регидратации через стадию перерастворения, в том числе и примесей кристаллических гидроксидных и оксидных фаз.

Выбор режима и условий проведения регидратации определяется:

– качеством исходного продукта термоактивации, зависящим от условий проведения процесса термоактивации;

– требованиями к выходу и морфологии получаемого псевдобемита;

– требованиями к чистоте получаемого носителя;

– требованиями к структурным и текстурно-механическим характеристикам получаемого носителя – оксида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Oberlander R. Aluminas for catalysts – their preparation and properties / Applied Industrial Catalysis. 1984. Vol. 3. Br. E. Leach (Ed.). Orlando, Florida: Acad. Press, P. 64–112.
- 2 Иванова А. С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / Промышленный катализ в лекциях: Вып. 8. М.: Изд-во Калвис, 2009. С. 7–56.

- 3 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах окружающей среды. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1988. 82 с.
- 4 Pat. US 2915365 A, 1959.
- 5 Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Росс. хим. журн. (Журн. Росс. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева) 1984. Т. 29, № 4. С. 379–385.
- 6 Буянов Р. А., Криворучко О. П., Золотовский Б. П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. № 11-4. С. 39–44.
- 7 Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Исупова Л. А., Иванова А. С., Литвак Г. С., Амосов Ю. И., Рудина Н. А., Шмаков А. Н., Степанов А. Г., Харина И. В., Кулько Е. В., Данилевич В. В., Балашов В. А., Кругляков В. Ю., Золотарский И. А., Пармон В. Н. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. I. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 1. С. 161–170.
- 8 Золотовский Б. П. Научные основы механохимической и термохимической активации кристаллических гидроксидов при приготовлении носителей и катализаторов: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1992. 326 с.
- 9 Пинаков В. И., Стояновский О. И., Танашев Ю. Ю., Пикаревский А. А., Гринберг Б. Е., Дряб В. Н., Кулик К. В., Данилевич В. В., Кузнецов Д. В., Пармон В. Н. Центробежный флэш-реактор для термоударной обработки порошковых материалов на стадиях синтеза носителей и катализаторов // Катализ в промышленности. 2004. № 5. С. 60–67.
- 10 Данилевич В. В. Процесс получения активного гидроксидов алюминия быстрой термической обработкой гидраргиллита в центробежном реакторе барабанного типа: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2017. 189 с.
- 11 Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика / под общ. ред. А. А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
- 12 Воробьев Ю. К., Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В., Камбарова Т. Д., Левицкий Э. А. Синтез алюмооксидных соединений – носителей и компонентов катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 6. С. 1595–1602.
- 13 Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Камбарова Т. Д., Хомякова Л. Г., Бычкова Т. Г., Левицкий Э. А. Получение различных форм гидроксидов алюминия – компонентов катализаторов – из продуктов термического диспергирования гиббсита // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 6. С. 1603–1608.
- 14 Zolotovskii B. P., Buyanov R. A., Bukhtiyarova G. A., Tsybulevskii A. M., Demin V. V. Low-waste production of alumina catalysts for gas sulfur recovery // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 55, No. 2. P. 523–535.
- 15 Харина И. В., Исупова Л. А., Литвак Г. С., Мороз Э. М., Крюкова Г. Н., Рудина Н. А., Танашев Ю. Ю., Пармон В. Н. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. III. Свойства гидроксидов и оксидов алюминия, образующихся на основе регидратированных в мягких условиях продуктов центробежно-термической активации гиббсита // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 2. С. 343–352.
- 16 Jovanović N., Novaković T., Janačković J., Terlečki-Baričević A. Properties of activated alumina obtained by flash calcination of gibbsite // J. Coll. Inter. Sci. 1992. Vol. 150, No. 1. P. 36–41.
- 17 Salomão R., Kawamura M., Souza A. D. V., Sakihama J. Hydratable alumina-bonded suspensions: Evolution of microstructure and physical properties during first heating // Interceram. 2017. Vol. 66, No. 2. P. 28–37.
- 18 Isupova L. A., Tanashev Yu. Yu., Kharina I. V., Moroz E. M., Litvak G. S., Boldyreva N. N., Paukshtis E. A., Burgina E. B., Budneva A. A., Shmakov A. N., Rudina N. A., Kругlyakov V. Yu., Parmon V. N. Physico-chemical properties of TSEFLAR™-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions // Chem. Eng. J. 2005. Vol. 107, No. 1–3. P. 163–169.
- 19 Шкрабина Р. А. Исследование продуктов импульсного термического разложения гиббсита и получение на их основе различных гидроокисей и окисей алюминия: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН, 1982. 213 с.
- 20 Matveyeva A. N., Pakhomov N. A., Murzin D. Yu. Recycling of wastes from the production of alumina-based catalyst carriers // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55, No. 34. P. 9101–9108.
- 21 Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Бухтиярова Г. А., Тарабан Е. А., Мурин В. И., Грунвальд В. Р., Демин В. В., Сайфуллин Р. А. Разработка технологии и создание производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов / Научные основы приготовления и технологии катализаторов: Сб. пленарных лекций. Новосибирск: ИК СО РАН, 1996. С. 268–283.
- 22 Ingram-Jones V. J., Slade R. C. T., Davies T. W., Southern J. C., Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6, No. 1. P. 73–79.
- 23 Пахомов Н. А., Парахин О. А., Немыкина Е. И., Данилевич В. В., Чернов М. П., Печериченко В. А. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65–75.
- 24 Пат. RU 2102321 C1, 1998.
- 25 Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Бухтиярова Г. А., Тарабан Е. А., Мурин В. И., Грунвальд В. Р., Демин В. В., Сайфуллин Р. А. Разработка технологии и создание производства сферических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70, № 2. С. 299–305.
- 26 Пат. RU 2527259 C2, 2014.
- 27 Катализатор получения серы по методу Клауса [Электронный ресурс]. URL: <http://nkz-ooo.ru/index.php?id=product> (дата обращения: 03.11.2021).
- 28 Пат. RU 2115472 C1, 1998.
- 29 Пат. RU 2322290 C1, 2008.
- 30 Немыкина Е. И., Пахомов Н. А., Данилевич В. В., Рогов В. А., Зайковский В. И., Ларина Т. В., Молчанов В. В. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 6. С. 929–937.
- 31 Тагандурдыева Н., Нараев В. Н., Постнов А. Ю., Мальцева Н. В. Получение алюмооксидного носителя катализатора изомеризации углеводородов регидратацией продуктов

- термической активации гиббсита // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 46 (72). С. 16–21.
- 32 Золотовский Б. П., Крюкова Г. Н., Буянов Р. А., Литвак Г. С., Лойко В. Е., Плясова Л. М., Балашов В. А. Исследование механизма кристаллизации аморфного гидроксида алюминия. I. Формирование псевдобемита из продуктов термохимической активации гидраргиллита // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. № 6. С. 111–115.
- 33 Кругляков В. Ю., Исупова Л. А., Глазырин А. В., Данилевич В. В., Харина И. В. Исследование свойств формовочных масс на основе смеси гидроксидов алюминия, предназначенных для экструзии // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 6–12.
- 34 Jaworska-Galas Z., Janiak S., Miśta W., Wrzyszczyk J., Zawadzki M. Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration // J. Mater. Sci. 1993. Vol. 28, No. 8. P. 2075–2078.
- 35 Кулько Е. В., Иванова А. С., Кругляков В. Ю., Мороз Э. М., Шефер К. И., Литвак Г. С., Крюкова Г. Н., Танашев Ю. Ю., Пармон В. Н. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. II. Структурные и текстурные свойства гидроксида и оксида алюминия, получаемых на основе продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА-продукта) // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 2. С. 332–342.
- 36 Пат. RU 2167818 C1, 2001.
- 37 Пат. RU 2633968 C1, 2017.
- 38 Danilevich V. V., Klimov O. V., Nadeina K. A., Gerasimov E. Yu., Cherepanova S. V., Vatutina Yu. V., Noskov A. S. Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // Superlattices Microstruct. 2018. Vol. 120. P. 148–160.
- 39 Данилевич В. В., Столярова Е. А., Ватутина Ю. В., Герасимов Е. Ю., Ушаков В. А., Сайко А. В., Климов О. В., Носков А. С. Оптимизация свойств алюмооксидного носителя катализаторов гидроочистки путем введения бора и серы на стадии получения псевдобемита гидротермальной обработкой продукта быстрой термической обработки гиббсита // Катализ в промышленности. 2019. № 3. С. 193–205.
- 40 Buyanov R. A., Krivoruchko O. P. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization toward control of properties // React. Kinet. Cat. Lett. 1987. Vol. 35, No. 1–2. P. 293–302.
- 41 Парамзин С. М., Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Криворучко О. П. О природе рентгеноаморфных состояний гидроксидов Al(III), полученных методами осаждения и механохимической активации // Сиб. хим. журн. 1992. № 2. С. 130–134.
- 42 Золотовский Б. П., Парамзин С. М., Зайковский В. И., Буянов Р. А., Плясова Л. М., Лойко В. Е., Литвак Г. С. Закономерности кристаллизации рентгеноаморфного гидроксида Al(III), полученного механохимической активацией гидраргиллита // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 3. С. 751–755.
- 43 Misra Ch. Industrial Alumina Chemicals. Washington: ACS, 1986. 166 p.