ЧУКИН Г.Д.

Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций.

Москва 2010

Рецензент:
д.х.н., профессор,
заслуженный деятель науки и техники РФ
Б.К.Нефёдов

Чукин Г.Д.
Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций.
М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.

В монографии рассматриваются новые представления о строении сульфидных катализаторов гидрообессеривания, синтезированных на алюмооксидном носителе. Объясняется исключительная роль Al_2O_3 в формировании каталитически активных Ni – Mo сульфидных структур.

Предлагается новый подход к изучению алюмооксидной системы и новая теория синтеза гидроксидов алюминия. Детально изложены механизмы фазовых переходов в системе:

$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) \rightarrow Al_2O_{3\ низкотемп.} \rightarrow Al_2O_{3\ высокотемп.} \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$.

Проведен кристаллохимический анализ экспериментальных данных, разработана оригинальная модель первичного кристалла оксида алюминия и модель его макроструктуры, что позволило установить связь микро- и макросвойств оксида алюминия.

Рассматриваются Ni – Mo оксидные структуры, механизмы их восстановления и сульфидирования. Определены структурно-фазовые состояния активных компонентов и строение каталитических центров. Предлагаются новые механизмы гидрирования и гидродесульфирования серосодержащих молекул. Показана связь сульфидных структур с их каталитической активностью.

Книга может быть полезна специалистам, занимающимся вопросами гетерогенного катализа, синтеза неорганических материалов, адсорбции, а также аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

ISBN 5-93969-036-X

© Чукин Г.Д., 2010
© Типография Паладин, ООО «Принта», 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ **6**

ВВЕДЕНИЕ **7**

ЧАСТЬ I **12**

ОКСИД АЛЮМИНИЯ **12**

1. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ **12**

1.1 Активные центры поверхности *12*
1.2. Модели поверхности оксида алюминия *17*
1.3. Пористость и удельная поверхность *25*

2. ГИДРОКСИДЫ И ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ **27**

Модификации оксида алюминия *32*

3. НОВЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ **35**

4. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИХ ИК-СПЕКТРЫ **39**

5. СИНТЕЗ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ **50**

5.1. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH>12 ..... *52*
5.2. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH 8-10 ..... *57*
5.3. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH 10-12 ..... *60*

6. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ **62**

7. ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ПРОДУКТ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ БЕМИТА. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ **66**

8. МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ **72**

9. ЦЕНТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЯ **91**

10. ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. МАКРОМОДЕЛЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. **100**

11. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ ПО ТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭТАПАМ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ **111**

12. ОКСИД АЛЮМИНИЯ КАК НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ **116**

12.1. Оксид алюминия с силикатными добавками 121
12.2. Термическая стабильность носителей с силикатными добавками.. 125
12.3. Ионный обмен между цеолитом и оксидом алюминия..... 128
12.4. Микроструктура модифицированных носителей..... 130

ЧАСТЬ II..... 133

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ..... 133

13. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОЛИБДАТОВ..... 134

14. АЛЮМОМОЛИБДЕНОВАЯ СИСТЕМА..... 138

14.1 Данные электронографии..... 139
14.2. Данные КР-спектроскопии..... 141
14.3. Данные ИК-спектроскопии 145
14.4. Взаимодействие коллоидных Mo-оксидных частиц с γ-оксидом алюминия..... 149

15. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С (-AL_2O_3. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТИОНОВ. 154

16. НИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ НА РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ..... 161

17. ОКСИДНЫЕ NI–MO СТРУКТУРЫ НА (-AL_2O_3..... 177

Схематическая модель Al–Ni–Mo катализатора до сульфидирования 181

18. СОСТОЯНИЕ МОЛИБДЕНА В AL–NI–MO СИСТЕМЕ ПОСЛЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ..... 184

Дисперсность MoS_2 в сульфидированной Al–Ni–Mo системе 186

19. СОСТОЯНИЕ НИКЕЛЯ ПОСЛЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ AL–NI–MO СИСТЕМЫ..... 191

20. СОСТОЯНИЕ СЕРЫ В СУЛЬФИДИРОВАННОЙ AL–NI–MO СИСТЕМЕ..... 195

21. МЕХАНИЗМ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНОЙ AL–NI–MO СИСТЕМЫ..... 202

22. СХЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ AL–NI–MO КАТАЛИЗАТОРА ПОСЛЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ..... 214

23. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ СУЛЬФИДНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКСИСУЛЬФИДНЫХ СТРУКТУР..... 216

Роль Ni в промотировании каталитической активности *218*

24. О МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ **220**

24.1. Физико-химические соображения о строении металла *220*
24.2. Об атомарном водороде *230*
24.3. Роль среды и механизм гетеролитического расщепления молекулы водорода в присутствии металла *237*
24.4. Механизмы реакций гидрирования и дегидрирования *243*
24.5. Механизм реакции гидрообессеривания *246*

25. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ГИДРООБЕССЕРИВАЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ AL–NI–MO СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ **255**

25.1. Предварительная обработка водородом *255*
25.2. Падение активности *261*

26. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СИЛИКАТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ AL–NI–MO КАТАЛИЗАТОРОВ **265**

26.1. Аморфные силикаты *265*
26.2. Кристаллические силикаты *267*
26.3. Цеолит Y в различных катионных формах *269*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ **274**

ЛИТЕРАТУРА **276**

Предисловие

Хотелось бы сразу предупредить читателя, что предлагаемая книга не носит характер всеобъемлющего обзора работ ни по оксиду алюминия, ни по катализаторам гидрообессеривания (гидроочистки), а является изложением нового подхода, основанном на кристаллохимическом анализе экспериментальных данных, по исследованию алюмооксидной и никельмолибденовой системы, полученных автором со своими учениками.

В книге цитируются те работы, которые имели непосредственное отношение к точке зрения автора на изучаемые объекты. Основное внимание было уделено структурно-фазовым аспектам исследуемых систем, активным центрам и их связи с каталитической активностью.

Большое внимание уделено установлению связи микро- и макросвойств носителя и катализатора, что открывает возможности для регулирования их свойств.

Автор выражает сердечную благодарность Гончаровой Н.В. и Мацукатову О.В. за большую помощь при подготовке рукописи данной книги.

Введение

В настоящее время в связи с углублением переработки нефти, увеличением доли высокосернистых нефтей, необходимостью вовлечения в переработку сырья вторичного происхождения и нефтяных остатков объем потребления катализаторов гидрообессеривания в мировом масштабе существенно возрастает. Глубина очистки от серы нефтяного сырья, отвечающая современным требованиям, может быть обеспечена за счет применения новых эффективных катализаторов.

В промышленности для гидроочистки нефтепродуктов применяют, в основном, алюмоникельмолибденовые (АНМ) и алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы. Несмотря на то, что указанные системы используются в промышленности более 60 лет и число публикаций по изучению их структуры очень велико, однако до сих пор не удалось построить исчерпывающей картины строения этих катализаторов и выяснить природу формирования активных структур ввиду крайней сложности изучаемых объектов.

АНМ- и АКМ- катализаторы производят в оксидной форме, а перед применением подвергают восстановлению и сульфидированию. В данной книге будут рассматриваться только АНМ системы. Формирование центров катализа АНМ катализатора в восстановленной и сульфидированной формах в основном предопределяется структурой и фазовым составом их оксидных предшественников.

Идентификация отдельных оксидных фаз АНМ катализаторов с помощью рентгенографических методов затруднена из-за их диспергирования на поверхности носителя. Поэтому большое значение имеет изучение АНМ катализаторов с помощью комплекса таких физико-химических методов, как УФ-, ИК-, КР-спектроскопия, РФЭС, ЭПР, ФМР, дериватография и др. Эти методы позволяют провести детальное изучение валентного и координационного состояния ионов молибдена и никеля в поверхностных и объемных структурах АНМ катализаторов.

Для АНМ катализаторов отсутствует научное обоснование содержания активных компонентов, недостаточно изучены структурно-фазовые превращения оксидных и сульфидных форм в процессах синтеза и активации, нет обоснования режимов сульфидирования.

Большое влияние на активность гидрообессеривающих катализаторов оказывает носитель. В последние 10-15 лет

исследователи стали все большее значение придавать природе и свойствам носителя. Последний уже не рассматривается как инертное дисперсное вещество, напротив, носитель на своей поверхности имеет активные центры той или иной природы, которые оказывают достаточно сильное влияние на каталитически активные металлы, наносимые на поверхность

В качестве носителя в катализаторах гидроочистки использовались различные вещества с высокой удельной поверхностью, такие как активированный уголь, алюмосиликаты, силикагели, оксиды Mg, Ti и других металлов, цеолиты. Однако оптимальным носителем, обеспечивающим сочетание высокой активности и селективности катализаторов гидроочистки, является γ-оксид алюминия.

Носитель оказывает существенное влияние на свойства катализатора, и его совершенствование и позволяет улучшить потенциальные возможности самого катализатора. В связи с этим, во главу угла ставится вопрос о целенаправленном синтезе оксида алюминия с заранее заданными свойствами.

Имеется около двух десятков моделей катализаторов гидрообессеривания, однако пока нет модели, которая могла бы объяснить исключительное использование γ-Al_2O_3 в качестве носителя. Преимущество Al_2O_3 по сравнению с другими носителями, по мнению ряда исследователей, заключается в специфическом взаимодействии с молибденом и стабилизации высокодисперсной активной фазы на поверхности носителя. Однако особые свойства оксида алюминия, используемого в качестве носителя катализаторов гидрообессеривания, не могли быть объяснены ни одной из моделей оксида алюминия, имевшихся к началу наших работ.

Для получения катализатора гидроочистки, обладающего максимальной активностью, необходимо было детально разобраться со строением и свойствами поверхности оксида алюминия. Исследованию структуры и свойств различных модификаций оксида алюминия посвящено значительное количество работ. В то же время, к началу наших исследований не были изучены механизмы формирования структуры и свойств оксидов алюминия, т.е. отсутствовала возможность целенаправленного управления синтезом оксидов алюминия.

Используемый в катализаторном производстве так называемый «активный оксид алюминия» представляет собой низкотемпературную нестабильную модификацию γ-Al_2O_3, образующуюся при термическом разложении гидроксидов алюминия. Однако фактор «нестабильности» низкотемпературных модификаций Al_2O_3 до настоящего времени практически никем не учитывался.

В наших работах предлагается новый подход к исследованию низкотемпературных модификаций оксида алюминия. Показано, что все модификации гидроксидов и оксидов алюминия генетически связаны друг с другом. На основании этого предложена концепция о существовании единой алюмокислородной системы. Алюмокислородная система имеет два стабильных состояния – кристаллические тригидроксиды алюминия и корунд, при этом существует непрерывный ряд промежуточных состояний, располагающихся между $Al(OH)_3$ и α-Al_2O_3 и образующихся при переходе системы из одного стабильного состояния в другое. Одним из таких промежуточных состояний является низкотемпературный оксид алюминия γ-Al_2O_3.

Нами было обнаружено, что свойства оксидов алюминия определяются свойствами гидроксидов-предшественников, закономерно трансформированными под действием механизма фазовых переходов в алюмокислородной системе. Были исследованы процессы синтеза гидроксидов алюминия; процесс терморазложения тригидроксидов алюминия с образованием бемита; процесс разложения бемита с образованием низкотемпературных модификаций оксида алюминия; процесс образования высокотемпературных модификаций Al_2O_3 и корунда. Эти процессы были исследованы в различных аспектах: формирование физико-химических свойств поверхности; формирование текстуры и пористой структуры; формирование кристаллической структуры. Для теоретического обоснования полученных результатов использовались методы кристаллохимического анализа и структурного моделирования. Путем изменения способов получения оксида алюминия, условий его термообработки можно получить носители с разными параметрами пористой структуры и механической прочности.

Если для получения оксидных структур АНМ катализаторов широко применялись оптические методы исследования, то после сульфидирования АНМ система благодаря своему черному цвету становится непрозрачной. Оптические методы уже не могут быть использованы, однако в этом случае на помощь приходит метод рентгеновской дифрактометрии или метод рентгенофазового анализа (РФА). Естественно принималось во внимание, что этот метод не может регистрировать кристаллиты, размер которых менее 30 Å.

Для получения более полной информации о сульфидных катализаторах использовались как методы электронной просвечивающей миркоскопии, элементного химического

анализа и др., так и приемы экстрактивного разделения компонентов Ni-Mo системы, с целью выяснения связи активных компонентов с носителем.

Важную информацию оказалось возможным получить из определения количества серы, входящей в состав кристаллов MoS_2, методом РФА и общей серы, определяемой химическим анализом; дифференцировать ее по структурно-фазовым состояниям, что позволило более детально определить строение активных структур. Удалось показать, что оксидные Ni-Mo структуры очень сильно отличаются от сульфидных Ni-Mo структур; показать присутствие кристаллов MoS_2 и Ni_3S_2 не связанных с носителем и сульфооксиструктур, имеющих химические связи с носителем.

Без знания топографии поверхности и без знания строения активного центра (активных центров), даже имея отличные кинетические данные, установит механизм реакции невозможно.

Кристаллохимический подход, используемый нами к Mo- и Ni- компонентам, начиная с момента синтеза Ni-Mo оксидного катализатора и кончая механизмами восстановления и сульфидирования этой системы, позволил конкретизировать структуры, присутствующие в сульфидном катализаторе, определить каталитически активные центры в реакциях гидрирования и гидрогенолиза и предложить механизмы этих реакций.

В ряде работ, в которых проводился кристаллохимический анализ MoS_2, прослеживается достаточно странная точка зрения на строение кристалла MoS_2, в которой высказывается мнение о том, что часть катионов Mo в кристалле оказываются координационно ненасыщенными, и находятся они на боковых поверхностях (гранях) кристалла. К такому выводу исследователи пришли на основании всеобщего модного увлечения рассекать кристалл по разным кристаллографическим плоскостям с целью как-то объяснить непонятные экспериментальные факты. В результате таких сечений появляются «полуголые» катионы молибдена, которым приписывается роль активных центров катализа. По этому поводу можно заметить следующее. Кристаллы MoS_2 в катализаторах гидрообессеривания формируются в процессе сульфидирования Mo-оксидных структур, то есть происходит собственно процесс синтеза кристаллов, и они не подвергаются никаким рассечениям или разрушениям. Согласно принципам кристаллохимии при формировании и синтезе кристалла обязательно выполняется как баланс электрических зарядов, в образующейся структуре, так и соблюдается координационная

насыщенность как катионов, так и анионов. Поэтому «голые» и «полуголые» катионы в целостном (не рассеченном) кристалле не могут иметь места.

Любой полиэдр состоит из центрального катиона, окруженного анионами, которые могут быть или простыми, например, O^{2-}, S^{2-} и др., или сложными – OH^{-}, SH^{-} и др. Проводя мысленно тот или иной скол кристалла, мы тем самым «насильственно» нарушаем равновесие в кристалле, созданное природой кристалла. Поэтому выводы, которые высказывают некоторые исследователи о том, что в микрокристаллах, образующих дисперсный материал, имеются наборы каких угодно граней, неверен. Любое кристаллическое вещество, образовавшееся в нормальных условиях, имеет кристаллы, грани которых предопределены природой роста кристалла. В реальных условиях, как объем, так и поверхность кристалла, все его грани, находятся в равновесном электронейтральном состоянии. Из этого нейтрального состояния только воздействие температуры может перевести кристалл в активное или возбужденное состояние. Внешняя газовая или жидкая среда под действием температуры способна воздействовать на поверхность и даже на весь кристалл, переводя его в новые термодинамические условия, в которых кристалл может разрушиться. В связи с установлением каталитически активных структур, необходимо предварительно определиться с термодинамической стабильностью этих структур в той или иной среде. Отсутствие таких сведений может привести к ошибочным выводам относительно строения каталитически активных структур.

ЧАСТЬ I

Оксид алюминия

1. Исследование свойств оксида алюминия

1.1 Активные центры поверхности

Активные центры на поверхности оксида алюминия во многом определяют, наряду с гидроксилами, его физико-химические и каталитические свойства. Исследованию активных центров на поверхности оксида алюминия посвящено значительное количество работ. Практически во всех работах исследование активных центров сопряжено с исследованием гидроксильного покрова, рассмотрена их взаимосвязь. Проведем краткий обзор работ, посвященных изучению свойств поверхности оксидов алюминия.

Пери [1], пользуясь оригинальной методикой для получения прозрачного аэрогеля Al_2O_3,обнаружил в ИК-спектре образца полосы поглощения 3690, 3737 и 3795 $см^{-1}$. Интерпретация этих полос поглощения была дана им позже [2]. Следует отметить, что Пери не принимал во внимание полосы поглощения ниже 3690 $см^{-1}$, хотя они присутствуют в приведенных в [1,2] ИК-спектрах.

В работах Уварова [3-7] показано, что на поверхности оксида алюминия образуется гидраргиллит, что согласуется с результатами [8]. Самому оксиду алюминия Уваров приписывает полосы поглощения 3750, 3660 и 3560 $см^{-1}$. Эти полосы поглощения приписаны валентным колебаниям гидроксилов, входящих в состав поверхностных алюмокислородных тетраэдров и октаэдров. Также высказана весьма спорная гипотеза о том, что поверхностные ОН-группы оксида алюминия не могут являться источником протонной (бренстедовской) кислотности.

В работе [9] был изучен гидратно-гидроксильный покров γ-Al_2O_3. Показано, что процессы де- и регидроксилирования обратимы. Исследованию активных центров γ-Al_2O_3 посвящены работы [10, 11].

Большое внимание изучению гидроксильного покрова оксидов алюминия уделялось А.И.Трохимцом с сотр. [12-18]. По их мнению, каждый гидроксил может быть связан с одним, двумя или тремя катионами алюминия, которые могут находиться в координации IV (тетраэдр), V (пентаэдр) и VI

(октаэдр). Разнообразие возможных сочетаний дает многообразие полос поглощения, т.е. многообразие типов ОН-групп. Однако в этих работах не проведено соотнесение наблюдаемых полос поглощения с фрагментами поверхности оксида алюминия; существование в оксиде алюминия катиона Al^{3+} в пентаэдрической координации противоречит основам кристаллохимии; подобная интерпретация, даже с учетом накладываемых авторами ограничений, позволяет предположить наличие не 10, а 19 типов ОН-групп на поверхности оксида алюминия. Из всего сказанного выше можно сделать вывод: интерпретация полос поглощения и модель строения поверхности оксида алюминия, предложенная А.И.Трохимцом и П.П.Мардиловичем представляется не убедительной.

Интересная интерпретация полос поглощения ОН-групп оксида алюминия предложена Халламом [19]. По его мнению, водородная связь вносит возмущение ± 60 см$^{-1}$ в основную полосу поглощения 3740 см$^{-1}$, и не вносит возмущения в другую основную полосу 3660 см$^{-1}$. Гипотеза любопытная, но маловероятная, т.к. большинство исследователей наблюдали в ИК-спектрах оксида алюминия 5-6 полос поглощения, принадлежащих ОН-группам. Кроме того, образование водородной связи между гидроксилами, расположенными на одной плоскости, противоречит теории Н-связи.

Серьезное внимание изучению гидроксидов алюминия, являющихся предшественниками оксида алюминия, было уделено автором работы [20].

Численные параметры состояния гидроксильного покрова низкотемпературных гидроксидов алюминия определены в [21] методом изотопного обмена водород-тритий. Определено, что после прокаливания при 300°С γ-Al_2O_3 содержит 2,46 ммоль ОН/г, η-Al_2O_3 – 1,64 ммоль ОН/г. После прокаливания при 600°С γ-Al_2O_3 содержит 0,4 ммоль ОН/г, η-Al_2O_3 – 0,7 ммоль ОН/г. Таким образом, несмотря на близость кристаллических структур этих низкотемпературных модификаций оксида алюминия, строение их гидроксильного покрова отличается друг от друга.

В [22] было проведено разложение контура полосы поглощения γ-Al_2O_3 на составляющие как для чистого оксида алюминия, так и для оксида алюминия, модифицированного катионами и анионами. Показано, что на поверхности оксида алюминия присутствуют гидроксильные группы основного, амфотерного и кислотного характера. Результаты этой работы имеют принципиальное значение.

Цикл работ, посвященных изучению поверхности Al_2O_3, проведен К.Мортерра с сотр. [23-27]. Этой группой авторов исследованы как низко-, так и высокотемпературные модификации оксида алюминия. По их мнению, активные центры на поверхности оксида алюминия при прокаливании не претерпевают значительных изменений, т.е. возможно результаты, полученные на какой-либо модификации оксида алюминия, распространить и на другие модификации. В особенности это касается поверхности оксидов алюминия, на которой, по мнению авторов, остаются фрагменты предшествующих модификаций, которые вносят свой вклад в спектр.

Энергия взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности оксида алюминия исследована в [28]. Определены численные значения этого взаимодействия при разных температурах. Работы [23-28] дают достаточно широкое представление об активных центрах поверхности чистого оксида алюминия. Однако достаточно часто применяется оксид алюминия, модифицированный различными добавками, как катионного, так и анионного характера. В [22] изучалось влияние различных модификаторов, которые могут присутствовать в оксиде алюминия промышленного производства в виде примесей. Исследование проводилось методами ИК-спектроскопии и титрованием по Бенеши, проводилась адсорбция различных спектральных зондов. Приведенные результаты показывают, что внесение примесей в гидроксид алюминия изменяет свойства образующегося оксида алюминия. Этот факт также имеет принципиальное значение. К недостаткам работы следует отнести именно введение модификатора в гидроксид, а не в оксид алюминия, т.к. стадия прокаливания модифицированного гидроксида вносит неопределенные изменения в строение поверхности оксида алюминия.

Зависимость кислотности поверхности оксида алюминия и его пористой структуры от условий осаждения исходного гидроксида определена в [29]. Работа интересна с методологической точки зрения, однако сравнивать ее результаты с результатами других работ очень трудно, т.к. не были определены фазовые составы образующихся гидроксидов алюминия.

Интересные результаты были получены методом парамагнитного зонда [30-32], с использование различных аминоксильных радикалов. При взаимодействии зонда с активными центрами поверхности меняется электронно-спиновая плотность на активном атоме молекулы адсорбата,

что приводит к изменению его ЭПР-спектра. Данная методика позволяет оценить (с ошибкой 10-15% отн.) количество протонных и апротонных центров на поверхности оксида алюминия и катализаторов на его основе, оценить силу кислотных центров при разных температурах. Интересно, что кислотность оксида алюминия, измеренная методом парамагнитного зонда имеет один максимум при 500-550 °С [32]; кислотность Al_2O_3, измеренная по методу Бенеши [33], имеет два максимума: при 500-550°С и при 750-800 °С. Однако этот эксперимент все еще остается необъясненным.

Значительное количество работ посвящено исследованию хемосорбции на поверхности оксидов алюминия адсорбатов кислого и основного характера.

Адсорбция диоксидов углерода и серы исследована в [34-37]. В этих работах прослежена связь между степенью заполнения поверхности оксида алюминия адсорбатом и изменением спектров как в области колебаний ОН-групп, так и в области колебаний адсорбата, взаимодействующего с кислотным центром.Адсорбция спиртов и органических кислот исследовалась в [38-41]. Вряд ли эти работы имеют самостоятельную ценность, но сравнение этих результатов с результатами других работ расширяет наши представления и позволяет сделать выводы о механизме адсорбции на поверхности оксида алюминия.

В [42] было проведено исследование адсорбции HCI на сильно дегидроксилированной поверхности оксида алюминия. При этом происходит восстановление только одной полосы поглощения ОН-групп в области 3550-3600 $см^{-1}$. Следовательно, ОН-группа, характеризующаяся данной полосой поглощения имеет кислотный характер, т.е. способна отдавать и принимать протон. В работе [43] также исследовалась адсорбция HCI на поверхности исходного и дейтерированного оксида алюминия. Однако сравнивать результаты этих двух работ затруднительно, т.к. автор [43] рассматривал только три полосы поглощения ОН-групп 3690, 3737 и 3780 $см^{-1}$, оставляя остальные полосы без внимания.

Адсорбция хлороформа и дейтерохлороформа была изучена в [44] на поверхности чистого и модифицированного хлором и натрием оксида алюминия. Показано, что полоса поглощения О-Н колебаний 3560-3580 $см^{-1}$, восстанавливающаяся при адсорбции на поверхности дегидроксилированного оксида алюминия хлороформа принадлежит слабокислотным ОН-группам. В [45] этими же авторами была исследована адсорбция аммиака на поверхности оксида алюминия. Вывод о кислом характере ОН-групп с полосой поглощения 3560-3580

$см^{-1}$ подтвердился. Интересно отметить, что наряду с образование иона NH^{+}_{4}, на поверхности оксида алюминия, обработанного аммиаком, наблюдалось образование NH^{-}_{2} и NH^{2-} ионов. Объяснения этому факту не было дано.

Несмотря на обилие соединений, которые могут быть исследованы в качестве спектральных зондов, чаще всего используются пиридин, его аналоги и производные. Это объясняется большой чувствительностью гетероароматического кольца к возмущениям, вносимым в адсорбированную молекулу активным центром. Адсорбция этих соединений исследовалась во многих работах, рассмотренных выше [16, 22, 23, 25-27, 29, 30]. В этих работах адсорбция спектральных зондов была одним из методов комплексного исследования оксида алюминия.

В [46, 47] изучено взаимодействие пиррола и перилена с модифицированной фтором и чистой поверхностью оксида алюминия. Сопоставляя экспериментальные данные этих работ с результатами [26], можно сделать вывод о том, что фторирование изменяет тотальную кислотность поверхности оксида алюминия не за счет увеличения количества кислотных центров, а за счет увеличения их акцепторной способности.

Аналогичные результаты были получены при адсорбции пиридина на поверхности чистого [48] и фторированного [49] оксида алюминия – увеличение кислотности поверхности оксида алюминия не связано с увеличением количества кислотных центров. В [49] также предложен механизм образования сильных бренстедовских центров на поверхности фторированного оксида алюминия за счет адсорбции на трехкоординированном катионе Al^{3+} (льюисовском кислотном центре) молекулы воды и ее диссоциации.

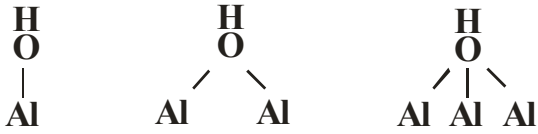
В работах авторов [50, 51] в спектре пиридина, адсорбированного на поверхности различных модификаций Al_2O_3, наблюдали 6-8 полос поглощения адсорбированного пиридина. Из этого был сделан вывод о существовании на поверхности оксида алюминия 6-8 типов кислотных центров. В [23-26] аналогичные исследования привели к выводу о существовании 3-5 типов кислотных центров. Вряд ли корректно непосредственно соотносить количество полос поглощения с количеством различных типов кислотных центров. Этот вопрос требует уточнения с обязательным привлечением кристаллохимического анализа. Автором монографии в работах [10, 11, 52] впервые наблюдался экспериментальный факт, свидетельствующий о том, что адсорбция пиридина на полностью гидроксилированной поверхности оксида алюминия даже в присутствии

адсорбированной воды приводит к появлению полос поглощения пиридина, взаимодействующего с льюисовским кислотным центром. Этот факт не может быть объяснен с позиции ни одной из существующих теорий строения поверхности оксида алюминия.

В [53-55] комплексом методов исследовано образование активных центров при прокаливании гидроксидов и оксидов алюминия. Предложен механизм взаимодействия активных центров с гетероатомами и ненасыщенными связями углеводородов. Приведены способы расчета концентрации льюисовских и бренстедовских кислотных центров на поверхности, что имеет большое прикладное значение.

1.2. Модели поверхности оксида алюминия

Одним из первых теоретических исследований оксида алюминия была работа М.М. Егорова [56], в которой было проведено кристаллохимическое исследование поверхности оксида алюминия. Им впервые предложено строение фрагментов поверхности оксида алюминия:



I тип II тип III тип

Однако отсутствие в данных работах спектральных экспериментов несколько снижает их прикладную ценность. К сожалению, работы Егорова были незаслуженно практически забыты.

В модели Пери [2] рассматривалась грань (100) идеального кристалла с плотнейшей кубической упаковкой. Основное допущение, сделанное Пери, заключается в том, что все гидроксилы на данной поверхности амфотерны, т.е. способны к взаимодействию с любым соседним гидроксилом. Методом Монте-Карло были построены графические изображения поверхности оксида алюминия, как полностью гидроксилированной, так и с различной степенью дегидроксилирования (от 30 до 90 %). На модели дегидроксилированной случайным образом поверхности оксида алюминия Пери выделил пять типов гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия (рис. 1; табл. 1). Отличительным признаком ОН-группы по модели Пери является количество ионов кислорода в ее окружении (от 0 до 4-х).

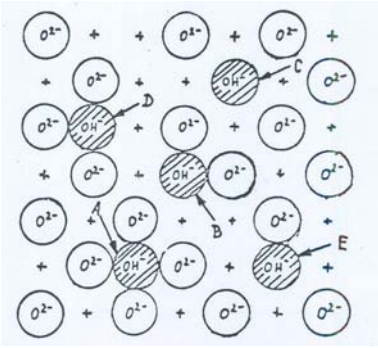


Рис. 1. Гидроксильные группы поверхности Al_2O_3 по модели Пери (см. табл. 1).

Таблица 1. Интерпретация полос поглощения ОН-групп оксида алюминия по модели Пери [2]

Обозначение	Волновое число, $см^{-1}$	Количество ионов кислорода в окружении ОН-группы
A	3800	4
B	3744	2
C	3700	0
D	3780	3
E	3733	1

Однако модель Пери содержит ряд противоречий. Неверен постулат о возможности случайной рекомбинации гидроксилов с образование воды. Во-вторых, низкотемпературные оксиды алюминия не обладают плотнейшей кубической упаковкой. В-третьих, в ИК-спектрах оксида алюминия содержатся полосы поглощения ниже 3700 $см^{-1}$, не учитываемые в модели. В настоящее время модель Пери имеет лишь исторический интерес. Однако, несмотря на все свои недостатки, эта модель оказала существенное влияние на развитие представлений об оксиде алюминия.

Продолжением работ Пери могут служить [57, 58], в которых методом Монте-Карло была просчитана степень гидратации поверхности оксида алюминия при различных температурах и различных степенях заполнения поверхности.

Модель Заморы и Кордобы [58] явилась продолжением и уточнением модели Пери. По их мнению, на свойства изолированных гидроксилов оказывают влияние не только соседние атомы кислорода, но и гидроксилы, т.е. изолированные гидроксильные группы одного типа имеют внутренние различия. По мнению авторов [58], существуют (рис. 2) 1 гидроксил типа A, 6 гидроксилов типа B, 5 гидроксилов типа C, 2 гидроксила типа D, 4 гидроксила типа E. Построенная на основе модели Пери модель Заморы и Кордобы имеет те же недостатки, что и исходная модель.

Большое влияние на дальнейшие работы оказали теоретические разработки Цыганенко и Филимонова [59-61]. Этими авторами было проведено исследование возможных типов гидроксилов в гидроксидах металлов. Ими был подтвержден вывод Егорова [56] о том, что максимально возможное количество типов гидроксилов в гидроксидах металлов на единицу меньше координации кислорода по катионам и предложена интерпретации спектральных данных.

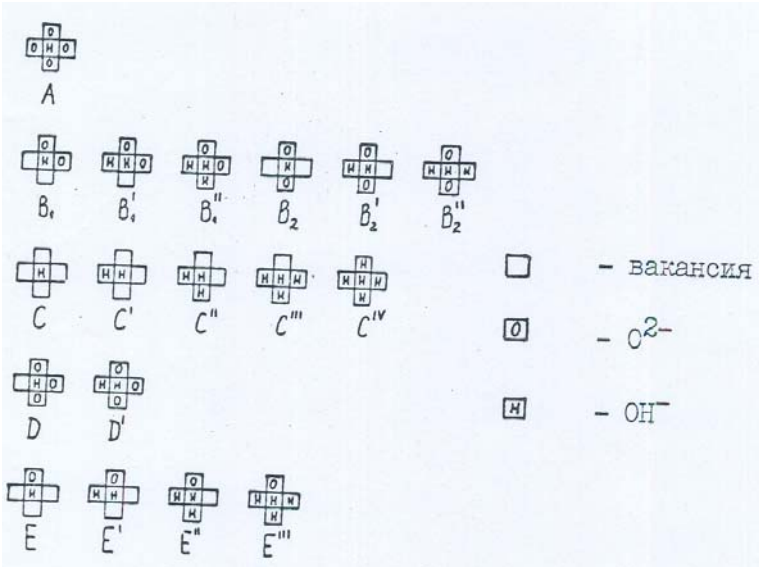


Рис. 2. Гидроксильные группы поверхности Al_2O_3 по модели Заморы и Кордобы.

Предложенная Цыганенко и Филимоновым модель строения кристалла оксида алюминия (рис. 3) была положена в основу модели поверхности оксида алюминия, которая была предложена позже Кнойзингером и Ратнасами [62]. Сечение объема кристалла плоскостями (110) и (111) позволило авторам [62] выделить на поверхности оксида алюминия пять типов гидроксильных групп (рис. 4; табл. 2). Свойства указанных гидроксильных групп Кнойзингер и Ратнасами связывают с их электростатическим зарядом, который определяется количеством и координацией катионов алюминия, с которыми связана ОН-группа.

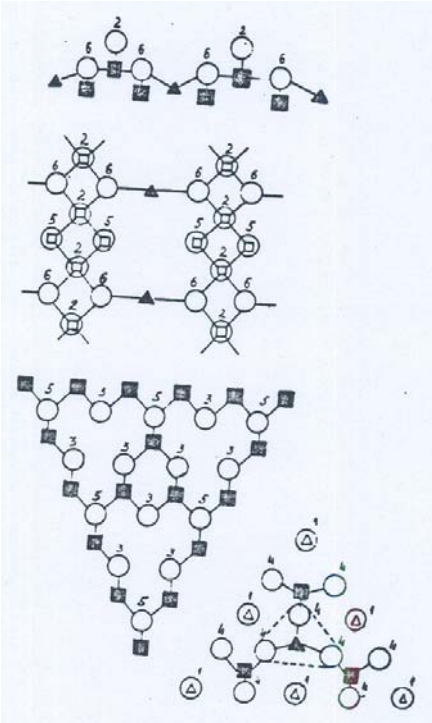


Рис. 3. Структура Al_2O_3 по модели Цыганенко и Филимонова.

■ - катион алюминия в октаэдрической координации,

▲ - катион алюминия в тетраэдрической координации,

O - гидроксил.

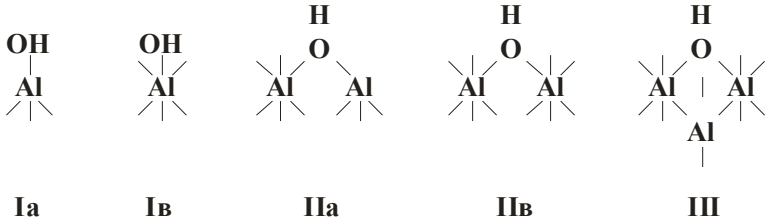


Рис. 4. Строение гидроксильных групп поверхности Al_2O_3 по модели Кнойзингера-Ратнасами (см. табл. 2)

Ia – $OH_т$
Iв – $OH_о$
IIa – $OH_{от}$
IIв – $OH_{оо}$
III – $OH_{ооо}$
О, Т – координация катионов алюминия, октаэдрическая и/или тетраэдрическая соответственно.

Таблица 2 Интерпретация полос поглощения гидроксильных групп поверхности оксида алюминия по модели Кнойзингера-Ратнасами.

Конфигурация		Координационное число катиона		Заряд на:		Волновое число гидроксила, $см^{-1}$
Обозначение	Схема	Al(VI)	Al(IV)	O	OH	
III		3	-	-0,5	+0,5	3700-3710
II a		1	1	-0,75	+0,25	3730-3735
II b		2	-	-1,0	0	3740-3745
I a		-	1	-1,25	-0,25	3760-3780
I b		1	-	-1,5	-0,5	3780-3800

Активные центры поверхности оксида алюминия определялись как «центры X неизвестного строения, связанные с катионами алюминия в координации 3». Авторы признают, что данные активные центры не исчерпывают всех возможных вариантов.

Модель Кнойзингера-Ратнасами является наиболее полной, наиболее соответствующей уровню современных знаний об оксиде алюминия. Однако и эта модель не свободна от недостатков. Не учтены гидроксильные группы, имеющие плосы поглощения ниже 3700 $см^{-1}$. Фрагменты поверхности оксида алюминия показаны в разобщенном виде, из приведенных данных невозможно представить общий вид поверхности оксида алюминия.

Основные положения данной модели были использованы Кнойзингером [63] для выяснения механизмов процессов, происходящих на поверхности различных оксидов, в том числе и оксида алюминия.

Модель Кнойзингера-Ратнасами [62] легла в основу работ [13-18, 47]. В окончательном виде их вариант модели поверхности оксида алюминия представлен в диссертации П.П.Мардиловича [12]. Основные отличия их модели от модели [62] таковы: кроме гидроксильных групп, указанных в модели [62], на поверхности оксида алюминия присутствуют OH-группы, связанные с двумя катионами в координации VI и одним катионом Al^{3+} в координации IV (OH_{664}), OH-группы, связанные с двумя катионами Al^{3+} в координации IV (OH_{44}). Кроме того, высказано предположение о существовании OH-групп, связанных с катионами Al^{3+} с к.ч.5. Алюмокислородный пентаэдр представляется авторами как тетрагональная пирамида или тригональная бипирамида. Соответственно, появляются новые типы гидроксильных групп – OH_5, OH_{65}, OH_{665}, OH_{654}. При этом считается, что вероятность образования таких гидроксильных групп как OH_{664}, OH_{544}, OH_{554} очень мала, причем выводы о степени вероятности образования гидроксильных групп разных типов не подтверждены результатами кристаллохимического анализа.

Начиная с Пери [1, 2], исследователи считают, что льюисовские кислотные центры образуются при дегидроксилировании поверхности оксида алюминия, после удаления изолированных гидроксилов (рис. 5). Сила образующихся центров зависит от координации катиона в исходном полиэдре.

Вызывает сомнение основное положение модели Трохимца-Мардиловича о существовании алюмокислородных пентаэдров. Основание для этого сомнения является операция,

обратная генезису полиэдров Полинга, т.е. перевод геометрических моделей Полинга в классические шаровые модели. Видно, что тригональная бипирамида представляет собой два сочлененных основаниями тетраэдра. Подобная конфигурация не имеет центральной пентаэдрической вакансии, как это можно вообразить из рассмотрения геометрической тригональной бипирамиды. Она имеет две тетраэдрических вакансии, т.е. может быть представлена в виде сочетания двух тетраэдров – заселенного и незаселенного. Тетрагональная пирамида представляет собой усеченный октаэдр, т.е. это открытая структура. Если тетрагональная пирамида направлена открытым основанием к поверхности, то это льюисовский кислотный центр, образовавшийся в результате удаления гидроксила из алюмокислородного октаэдра (см. рис. 5). В этом случае, если тетрагональная пирамида направлена основанием внутрь первичного кристалла, то взаимодействие открытой тетрагональной пирамиды с нижерасположенными анионами приведет к обобществлению анионов, т.е. к образованию закрытой структуры с координационным числом алюминия 6 и выше. Таким образом, существование алюмокислородного пентаэдра как стабильной закрытой структуры невозможно. Если же исключить из рассмотрения гидроксилы, связанные с пентаэдрическим алюминием, то единственным отличием модели Трохимца-Мардиловича от модели Кнойзингера-Ратнасами станет предположение о наличии гидроксилов OH_{44} и OH_{664}, вероятность образования которых ничтожно мала.

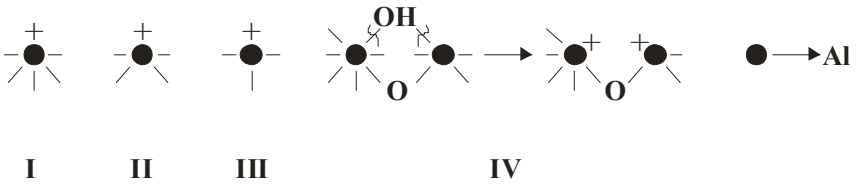


Рис. 5. Образование льюисовских кислотных центров поверхности Al_2O_3 по модели Трохимца и Мардиловича.
L– центры образуются при дегидроксилировании поверхностных октаэдров (I), пентаэдров (II), тетраэдров (III) или сочленённых октаэдров и тетраэдров (IV).

Аналогична ситуация с моделью льюисовских кислотных центров, предложенной в [12]. Фрагмент II (рис. 5) не существует, т.к. не существует алюмокислородный пентаэдр. Мостиковый гидроксил фрагмента IV представляет собой бренстедовский кислотный центр, от которого достаточно легко удалить протон, но удаление гидроксила целиком представляет существенные трудности. Таким образом, из предложенных Мардиловичем моделей льюисовского кислотного центра корректным следует признать только фрагменты I и III – давно известные структуры усеченных октаэдра и тетраэдра.

Все модели, рассмотренные выше, обладают одними и теми же недостатками, заложенными в методике построения модели. Все эти модели основаны на предположении, что оксид алюминия обладает шпинельной структурой. Сечение кристалла с известной структурой различными низкоиндексными кристаллографическими плоскостями с дальнейшим насыщением плоскостей кристалла гидроксилами позволяло выделить на поверхности кристалла гидроксильные группы. Однако никем и нигде не было доказано, что оксид алюминия действительно обладает структурой дефектной шпинели, а в [64] эта гипотеза была подвергнута обоснованной критике.

Никто не показал, чем структура оксида алюминия («дефектной шпинели») отличается от структуры истинной шпинели, а без этого невозможно определить структуру первичного кристалла. Произвольный выбор авторами моделей структуры кристалла и секущих плоскостей был направлен на получение различных структур поверхностных гидроксилов, количество которых совпадало бы с количеством наблюдаемых экспериментально полос поглощения ОН-групп.

Низкотемпературный оксид алюминия является продуктом разрушения гидроксида-предшественника. Этот факт не учитывается в моделях, описанных выше, в которых оксид алюминия представляется как кристаллическая структура, подчиняющаяся всем основным законам кристаллографии. Так, по закону Гаюи [65] взаимная ориентация плоскостей первичного кристалла для одной и той же кристаллохимической системы одинакова, независимо от размеров первичного кристалла. Это позволяет с большим успехом принять метод сечения первичного кристалла низкоиндексными кристаллографическими плоскостями для получения моделей поверхностей этих кристаллов. Однако этот известный метод, которым пользовались и авторы перечисленных выше моделей в данном случае неприменим,

т.к. первичный кристалл γ-Al_2O_3 подчиняется не законам роста кристаллов (к которым относится и закон Гаюи), а законам их разложения или разрушения. Кроме того, метод сечения низкоиндексными кристаллографическими плоскостями предполагает знание естественных плоскостей, образующих данный кристалл. Для оксида алюминия такие данные неизвестны. Таким образом, исходные предпосылки для построения модели оксида алюминия указанным методом нельзя считать надежными.

1.3. Пористость и удельная поверхность

Пористость и удельная поверхность оксида алюминия – самые изученные его характеристики. В [66-100] по изучению пористости (в совокупности с данными других методов) делались выводы о процессах, происходящих в объеме и на поверхности оксида алюминия.

Обзор работ по методам исследования пористости и удельной поверхности сделан Комаровым и Дубницкой [101]. В качестве эталонного исследования пористости и удельной поверхности оксида алюминия можно привести работу А.Халиля [102].

Изменение морфологии оксида алюминия весьма наглядно описано Андерсеном [103]. Изменение морфологии и текстуры оксида алюминия при прокаливании гидраргиллита происходит следующим образом: при 470-520°С происходит выделение воды, которая отщепляется от ОН-групп граней (101), так что вдоль этих граней кристаллиты разрушаются. При этом образуются пластинчатые частицы толщиной около трех нанометров. Удельная поверхность составляет около 60 $м^2/г$. При дальнейшем нагревании эти пластинки распадаются на ряд палочек, разделенных новыми трещинами (микропорами) шириной около одного нанометра; на этой стадии удельная поверхность максимальна. При более высоких температурах структура частиц сохраняется, но микропоры, как правило, исчезают, что проявляется в снижении удельной поверхности образца. Часть микропор, по-видимому, схлопывается, часть расширяется. Палочкообразная структура сохраняется вплоть до образования корунда, где происходит спекание в структуру со среднестатистическим диаметром 180 нм [104]. Такого подробного описания процесса терморазложения гидроксида алюминия нет ни у кого из других авторов.

Теоретический вывод о причинах нестабильности цилиндрических пор сделан в [105], где предложен механизм, по которому цилиндрическая пора переходит либо в две малые

сферические поры, (механизм овуляции), либо в одну большую сферическую пору (процесс сфероидизации). Предложена формула для расчета среднего диаметра пор в зависимости от температуры нагрева и количества подведенной теплоты.

Методами рентгенофазового анализа и дериватографии исследована [106] зависимость пористой структуры оксида алюминия от размера кристаллов. Основной вклад в удельную поверхность вносят микропоры, основной вклад в тотальный объем пор вносят макропоры.

Интересный способ получения оксида алюминия с максимально развитой поверхностью был предложен Джонсоном и Шнеттлером [107]. Оксид алюминия замораживали и затем подвергали термоудару.

Влияние условий приготовления на пористую структуру оксида алюминия, полученного разложением нитрата и сульфата алюминия, алюмината натрия показано в [108]. Эта работа также важна с прикладной точки зрения.

Из анализа результатов электронно-микроскопического и рентгенофазового анализа, Агиевский и Квашонкин [109] сделали вывод о связи удельной поверхности оксида алюминия с радиусом вторичных частиц и радиусом площади контакта частиц между собой. Предложены формулы для расчета характеристик пористой структуры. Однако в данных расчетах не учитывается собственная пористость первичных кристаллов оксида алюминия. Позднее [110] была предложена модель пористой структуры оксида алюминия (рис. 6).

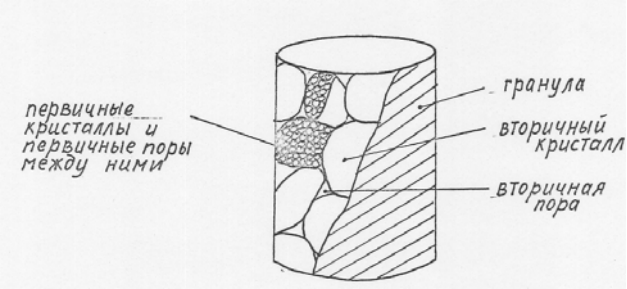


Рис. 6. Модель пористой структуры оксида алюминия по Агиевскому-Квашонкину [109, 110].

Микропоры, по мнению авторов, представляют собой промежутки между первичными кристаллами, а макропоры – промежутки между более крупными образованиями – глобулами. Первичные кристаллы не обладают собственной пористостью, т.е. являются микромонокристаллами.

2. Гидроксиды и оксиды алюминия

Из анализа литературного материала можно выделить следующие важные моменты. В [20, 64, 66], являющихся наиболее полными и авторитетными исследованиями гидроксидов и оксидов алюминия, последовательно проводится мысль о том, что свойства низкотемпературных модификаций оксидов алюминия в значительной степени определяются свойствами гидроксидов-предшественников.

Гидроксиды и оксиды алюминия, благодаря их широкому практическому использованию, давно привлекают к себе внимание большого числа исследователей. Ежегодно реферативные журналы помещают более 1000 ссылок на работы, посвященные их изучению. Однако единая, общепринятая классификация гидроксидов и оксидов алюминия до начала наших работ отсутствовала. Это вносило неопределенность в сравнение результатов работ, выполненных разными группами авторов. Для классификации гидроксидов и оксидов алюминия чаще всего используются данные рентгенофазового анализа. Однако этот метод не всегда однозначен в отношении определения фазового состояния особенно низкотемпературных модификаций оксида алюминия, которые представляют наибольший интерес для приготовления катализаторов гидрогенизационных процессов.

Авторами [64] была предложена классификация «по предшественникам». Однако принятая схема обладала рядом недостатков (малое количество модификаций, крайнее упрощение схемы и т.д.), и поэтому она была дополнена нами результатами работ [20, 64]. Обобщенная схема взаимных переходов в гидроксидах и оксидах алюминия представлена на рис. 7.

Гидроксиды алюминия

Обзоры работ по синтезу и исследованию гидроксидов алюминия представлены в [12, 20, 64, 66, 111, 112]. Наиболее подробно изучены следующие модификации гидроксидов алюминия: тригидроксида алюминия – гидраргиллит (гиббсит), байерит и нордстрандит; моногидроксиды алюминия – бемит и диаспор. Кроме того, сообщалось [12, 20, 64, 113] о синтезе других форм гидроксидов алюминия. Однако эти модификации слабо изучены, или же их существование подвергается сомнению.

Наиболее широкое практическое применение в химической промышленности получили тригидроксиды-гидраргиллит и байерит и моногидроксид – бемит. Рассмотрим кратко их структурные характеристики.

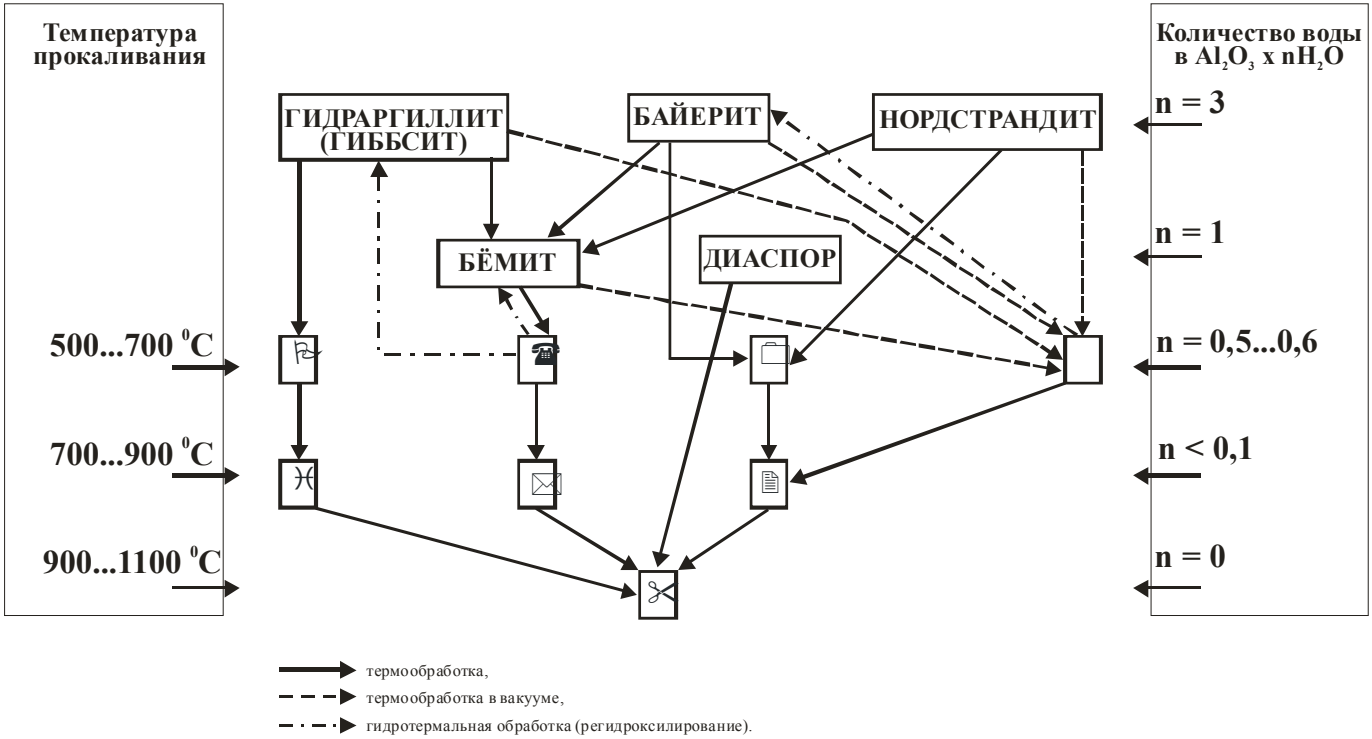


Рис. 7. Схема взаимных переходов в гидроксидах и оксидах алюминия.

Гидраргиллит

Данный тригидроксид алюминия в немецких и французских работах называется гидраргиллитом, в американских и английских – гиббситом. Его структура была установлена Мегоу [114] и уточнена Салфилдом и Уэдде [115]. В решетке гидраргиллита каждый катион Al^{3+} октаэдрически окружен шестью гидроксилами, причем катионы Al^{3+} занимают лишь 2/3 октаэдрических вакансий в двойном слое (пакете) анионной подрешетки гидраргиллита (рис. 8).

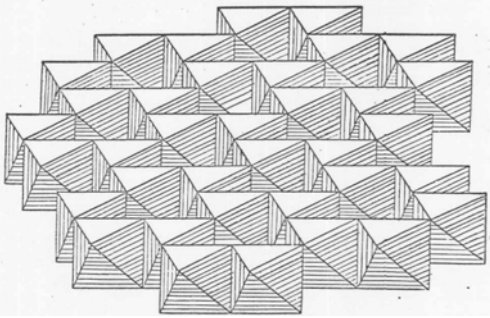
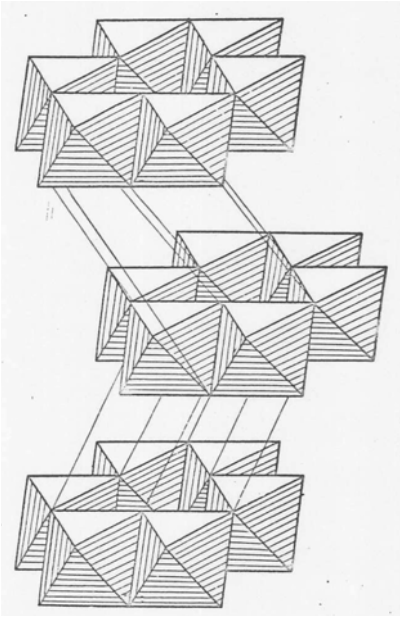


Рис. 8. Строение пакета тригидроксида алюминия.



В связи с этим возникает некоторая деформация кристаллической решетки гидраргиллита. Взаимное расположение пакетов таково, что слои анионной подрешетки образуют последовательность ABBA……ABBA (рис. 9).

Рис. 9. Строение кристалла гидраргиллита в октаэдрах Полинга.

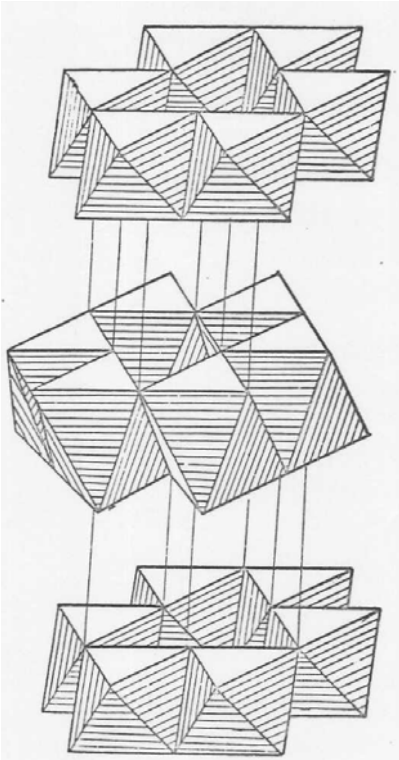


Рис. 10. Строение байерита в октаэдрах Полинга.

Байерит

Значительно меньше внимания было уделено изучению байерита [20, 66, 68, 71-75, 116]. Он, как и гидраргиллит, состоит из пакетов, однако пакеты объединены по принципу ABAB.....ABAB (рис. 10). Как и гидраргиллит, байерит разлагается при термообработке по двум механизмам, в зависимости то размера первичного кристалла [74], близки и температуры разложения. В [116] определены положения углов связи O-H по отношению к базальной плоскости анионной подрешетки. Они составляют 0°, 60°, 90°.

В [72, 75] методом электронной микроскопии изучались процессы образования и терморазложения байерита. Сделан вывод о том, что текстура оксида алюминия закладывается на стадии образования гидроксида-предшественника, однако обоснования этому выводу не было дано.

В [73] предложен механизм образования бемита при терморазложении крупноблочного байерита. Предложен трехстадийный механизм гидратирования свежеобразовавшегося оксида алюминия в гидротермальных условиях разложения крупноблочного байерита. Однако в предложенном механизме нарушена причинно-следственная связь стадий образования бемита – вторая стадия должна проходить при более низкой температуре, чем предшествующая ей первая, что в реальных условиях невозможно.

Параметры кристаллической решетки байерита были определены в [74]. Следует отметить, что в данной работе строение байерита идеализировано. Как было показано в [116], структура байерита отличается от стехиометрической формулы $Al(OH)_3$ и содержит некоторое количество анионов кислорода,

которые замещают пару гидроксилов, в результате чего соотношение Al : O в байерите колеблется от 1 : 2,85 до 1 : 2,90 (у гидраргиллита на атом алюминия приходится 2,95 ÷ 3,0 атомов кислорода).

Бемит

В силу особенностей своего строения бемит не образует крупных кристаллов, достаточных для проведения рентгеноструктурного анализа. В связи с этим, структура бемита была установлена косвенными методами. Общепринятая точка зрения на кристаллическую структуру бемита (рис.11) представлена в [20, 66, 77, 117-120].

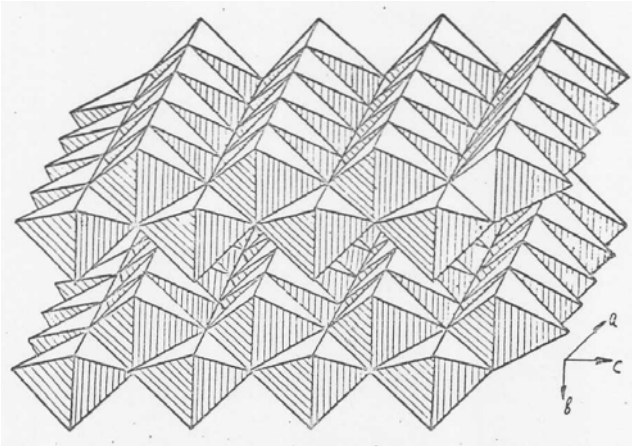


Рис. 11. Строение бёмита в октаэдрах Полинга.

В [121] показано, что с увеличением температуры от 195°С до 257°С происходит увеличение всех параметров кристаллической решетки бемита, а после 257°С начинается сближение ионов. Таким образом, можно считать, что 257°С – это температура начала образования оксида алюминия при разложении бемита.

Структура бемита и интерпретация полос поглощения колебаний ОН- групп приведена в [118]. Среди выводов этой работы следует отметить результаты дейтерирования бемита. При глубине дейтерирования 10% появляется полоса О-Д колебаний 2420 $см^{-1}$, что соответствует колебаниям О-Н с частотой 3280 $см^{-1}$. Эта же полоса 3280 $см^{-1}$ остается в области колебаний О-Н при глубине дейтерирования 90%. Таким образом, гидроксилы, характеризующиеся данной полосой поглощения дейтерируются в первую очередь, и они же

дейтерируются до конца с большим трудом. Объяснения этому факту авторы [118] не дали.

Различные аспекты терморазложения бемита были рассмотрены в [78-88, 122]. Сравнение этих работ позволяет выделить два подхода к исследованию разложения гидроксидов алюминия: исследование макроструктуры (текстура и пористость) и исследование микроструктуры (физико-химические свойства поверхности). Примером первого подхода могут служить работы Уилсона [79-81], в которых рассматривалось лишь изменение макроструктуры (удельная поверхность, пористость, кинетика и энергетика образования пор). Примером второго подхода могут служить работы [77, 117, 118, 89], в которых физико-химические свойства поверхности интерпретировались с помощью результатов кристаллохимического анализа. Исследование микро- и макросвойств с интерпретацией результатов на основе кристаллохимического анализа могло бы привести к корректным результатам, однако подобные работы отсутствовали.

Разложение бемита разной степени окристаллизованности исследовано в [90]. Предложены зависимости удельной поверхности образующегося оксида алюминия различных модификаций от времени прокаливания при определенных температурах. Однако вариативность исходных гидроксидов алюминия не учитывалась.

Обширный экспериментальный материал по исследованию гидроксидов алюминия методом дериватографии представлен в [91]. Авторы этой работы не ставили перед собой задачи, связанные с исследованием гидроксидов алюминия. Эти соединения использовались в качестве «полигона» для испытаний дериватографа новой марки.

Модификации оксида алюминия

К низкотемпературным модификациям оксида алюминия, которые обычно используются для приготовления катализаторов, относятся γ-, η- и χ-Al_2O_3, получаемые прокаливанием при 500-700°С бемита, байерита и гидраргиллита соответственно [29, 64, 66] (см. рис. 7).

Разница между низкотемпературными модификациями оксида алюминия исчезающе мала. Надежного метода идентификации не существует. Так, например, комитет по спектроскопическим стандартам США [123] так определяет разницу в рентгенограммах γ-, η-Al_2O_3:уширенный пик в одном случае, размытый пик с тем же максимумом в другом.

В [76] предположено, что все модификации оксида алюминия, кроме корунда, обладают плотнейшей кубической упаковкой, а различия между модификациями сводятся к эволюционному изменению катионной подрешетки, что и объясняет многообразие оксида алюминия. Однако автор работы [20] отмечает: «Расхождения многих авторов в определении числа промежуточных модификаций оксида алюминия обусловлено тем, что они фиксировали различные состояния распределения катионов Al^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами, образованными анионами O^{2-}, и различный род упаковки последних… Сводить образование модификаций оксида алюминия к «эволюционным» изменениям катионного распределения, без учета изменения упаковки анионов кислорода неправильно. Фазовые переходы в оксиде алюминия – это сложные структурные превращения, которые еще не полностью изучены».

С данным мнением можно согласиться, если включить в рассмотрение, кроме катионов алюминия и анионов кислорода, еще и гидроксилы, а также изменения макроструктуры, происходящие при изменении микроструктуры. Кроме того, следует иметь в виду, что оксид алюминия – система нестационарная, способная к самопроизвольному переходу в ближайшее стабильное состояние (например, под действием влаги воздуха происходит гидратация Al_2O_3 до $Al(OH)_3$ [8]). Кроме того, катионы алюминия обладают способностью к миграции, причем не только внутри первичного кристалла, но и по всему макрообразованию [124].

Высокотемпературные оксиды алюминия формируются при 700-900°С (рис. 7); обладают небольшой удельной поверхностью и малым радиусом пор. Корунд (рис. 12) обладает полностью упорядоченной структурой с плотнейшей гексагональной упаковкой. Он завершает фазовые переходы при термообработке гидроксидов и оксидов алюминия.

В [125] рассмотрено влияние добавок на кинетику и механизм превращения низкотемпературных модификаций оксида алюминия в корунд. Показано, что введение добавок не влияет на порядок перехода одних модификаций в другие, но изменяет скорость образования корунда, что сопровождается соответствующим изменением стабильности предшествующих модификаций оксида алюминия.

В [126] изучена кинетика образования корунда при 1000, 1050, 1100 и 1150°С. Из данных этой работы нами вычислено, что минимальная температура начала образования корунда равна 900°С.

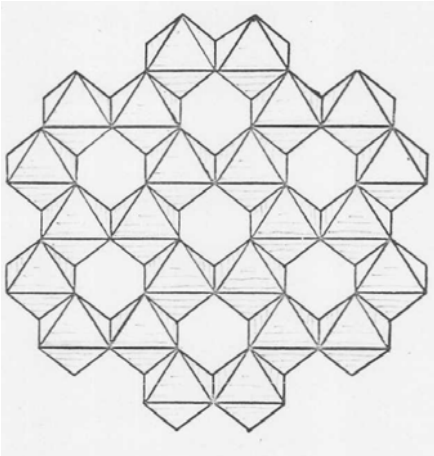


Рис. 12. Структура корунда (α-Al_2O_3) в октаэдрах Полинга.

Дейвис и Халлоран [99] изучали влияние предварительного прессования на скорость образования корунда. Таблетки из γ-Al_2O_3 прессовались и прокаливались. Скорость образования корунда линейно зависела от давления прессования, что наблюдалось и в том случае, когда спрессованные таблетки размалывались перед прокаливанием. Наблюдалась прямая зависимость между временем помола и скоростью образования корунда. Таким образом, морфология и текстура образцов оказывает большое влияние на скорость фазовых переходов. Этот вывод подтвержден в [100].

3. Новый подход к изучению строения оксидов алюминия

Уровень требований к исследованию оксидов алюминия был определен еще в 1972 году на Всевенгерском межведомственном совещании по оксидам алюминия в Будапеште. В материалах совещания отмечалось: «Нас сегодня интересует не только состав оксида алюминия и умение определять небольшие количества примесей. Предметом пристального исследования являются различные фазы и распределение этих примесей... Важно не только выяснить микро- и макроструктуру материалов; первоочередной задачей является познание механизма процессов, происходящих при получении и использовании оксида алюминия...» [127]. Таким образом, основным является вопрос о связи микро- и макроструктуры, что можно выяснить, лишь изучив механизм фазовых переходов, хотя в настоящее время существует твердое мнение, что подобная связь не существует.

Для того, чтобы управлять процессом получения оксидов алюминия с заранее заданными свойствами, необходимо знание механизма образования и взаимных переходов гидроксидов и оксидов алюминия. В [64, 66] приведены лишь схемы фазовых переходов, не отражающие механизмов происходящих процессов. К началу наших работ в литературе отсутствовали данные, в которых был бы детально изучен механизм переходов одних гидроксидов в другие и механизм перехода гидроксидов алюминия в оксиды.

В [72, 92-94, 128-134] приведены исследования фазовых переходов в алюмокислородной системе. Сопоставляя результаты этих работ, можно утверждать, что лишь корунд является завершенной структурой, которая не может быть переведена в другие гидроксиды алюминия и оксиды алюминия. Практически все остальные переходы в алюмокислородной системе возможны, хотя и не обязательно в одну стадию.

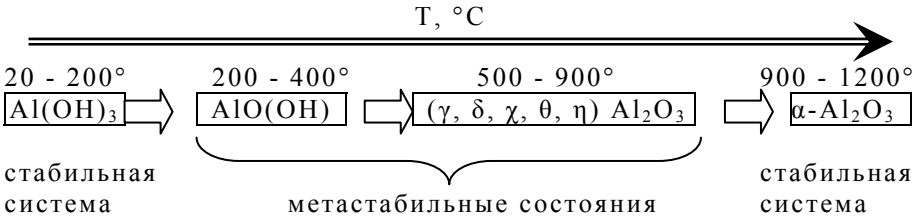
Из краткого анализа работ видно, что не было единого подхода к исследованияю оксидов алюминия. Нестационарность структуры низкотемпературных оксидов алюминия осложняла их исследования. К успеху могло привести только комплексное исследование оксида алюминия, проведенное в динамике его образования с привлечением кристаллохимического анализа.

Имеющиеся в литературе интерпретации физико-химических свойств гидроксидов алюминия противоречивы; не

выяснен механизм термического разложения гидроксилов алюминия; не предложено объяснения влияния, оказываемого гидроксидами алюминия на образующиеся при их терморазложении оксиды; не объяснен механизм образования бемита при терморазложении тригидроксидов алюминия; не объяснены сходства и различия в строении гидроксидов алюминия. Хорошо известны состав и структура фаз, образующихся при терморазложении гидроксидов алюминия при определенной температуре. Однако вопрос о том, как происходит переход одной фазы в другую, т.е. вопрос о механизме фазовых переходов в гидроксидах и оксидах алюминия не изучался. Гидроксиды и оксиды алюминия изучались как стабильные, законченные и неизменные соединения. С некоторыми оговорками это справедливо лишь для тригидроксидов алюминия и корунда. Что же касается низкотемпературных модификаций оксида алюминия, то к началу наших работ в литературе отсутствовали исследования, посвященные динамике их образования. Из приведенных работ невозможно составить целостное представление о взаимосвязи свойств гидроксидов и соответствующих им оксидов алюминия.

Исходя из положения о взаимосвязанности свойств гидроксидов и оксидов алюминия, нами была разработана концепция о единой алюмокислородной среде, т.е. динамической системе, состоящей из катионов алюминия, анионов кислорода и гидроксилов, меняющей свои свойства при изменении термодинамических параметров. Алюмокислородная система зарождается при синтезе гидроксидов алюминия. Тригидроксиды алюминия являются стабильным состоянием алюмокислородной системы. При термовоздействии на алюмокислородную систему она претерпевает ряд закономерных изменений и проходит ряд промежуточных состояний. Моногидроксиды алюминия являются метастабильными состояниями алюмокислородной системы. Они могут быть изучены как при синтезе, так и при терморазложении тригидроксидов алюминия. Низкотемпературные модификации оксида алюминия образуются при температурном воздействии на гидроксиды алюминия при 500-700°С. Это нестационарные состояния алюмокислородной системы. Дальнейшее повышение температуры (700-900°С) приводит к образованию высокотемпературных модификаций Al_2O_3, а затем и корунда (свыше 900°С). Корунд является качественно новым конечным стабильным состоянием алюмокислородной системы.

В общем виде фазы, образующиеся при термовоздействии на алюмокислородную систему, приведены в следующей схеме:



Из различных состояний алюмокислородной системы прямым синтезом могут быть получены только гидроксиды алюминия. Низкотемпературные модификации оксида алюминия могут быть получены только терморазложением гидроксида-предшественника. Из этого следует, что прямое изучение кристаллической структуры возможно только для гидроксидов алюминия, т.к. эти стабильные состояния алюмокислородной системы являются «образованиями роста». Промежуточные модификации оксида алюминия являются «образованиями разрушения». Изучение их структуры возможно только путем исследования изменений, происходящих со структурой гидроксида-предшественника.

Корунд обладает стабильной структурой, образует крупные кристаллы и может быть получен синтезом из расплавов. Таким образом, изучение корунда может быть проведено теми же методами, что и гидроксидов алюминия.

Основываясь на этих предпосылках, была предложена общая методология проведения наших исследований. В основу было положено изучение динамики образования и трансформации кристаллической структуры алюмокислородной системы. Кристаллическая структура, т.е. строение объема первичного кристалла определяет строение его поверхности и физико-химические свойства. Кристаллическая структура и строение поверхности первичных кристаллов определяют способ объединения первичных кристаллов во вторичные, т.е. формирование пористой структуры, что позволяет установить связь микро- и макросвойств оксида алюминия [146, 172].

Предлагаемая методология проведения исследования позволяет сформулировать конкретные задачи – необходимо было:

Изучить процесс синтеза гидроксидов алюминия. Рассмотреть механизм образования различных модификаций гидроксидов алюминия. Дать интерпретацию ИК-спектров

гидроксидов алюминия. Изучить взаимосвязь между структурами гидроксидов алюминия.

Изучить процесс термического разложения гидроксидов алюминия. Изучить промежуточные состояния алюмокислородной системы. Исследовать механизм образования оксидов алюминия. Построить модель низкотемпературной модификации оксида алюминия. Дать интерпретацию ИК-спектров оксидов алюминия.

Изучить процесс формирования и изменения физико-химических свойств поверхности гидроксидов и оксидов алюминия. Найти способы управления этим процессом.

Изучить процесс формирования и изменения текстуры и пористой структуры гидроксидов и оксидов алюминия. Найти способы управления этим процессом.

Что касается катализаторов гидроочистки необходимо было изучить механизм взаимодействия активной фазы (Ni + Mo) с носителем и возможности управления этим механизмом с целью получения катализаторов с оптимальным составом и оптимальным распределением активной фазы, для получения катализатора с максимальной каталитической активностью.

4. Кристаллохимический анализ структуры гидроксидов алюминия и их ИК-спектры

Низкотемпературные модификации оксида алюминия образуются при терморазложении тригидроксидов алюминия и моногидроксида алюминия – бемита. Разложение другой модификации моногидроксида алюминия – диаспора – приводит к образованию уже при 500°С α-Al_2O_3 – корунда. Диаспор не является слоистым кристаллом, тогда как тригидроксиды алюминия и бемит являются слоистыми структурами, состоящими из пакетов, связанных между собой водородными связями [66]. При терморазложении крупнокристаллических тригидроксидов алюминия происходит образование бемита. Это позволяет предположить существование связи между структурами $Al(OH)_3$ и бемита. В [20, 69] показано, что при терморазложении мелкодисперсного $Al(OH)_3$ (размер первичных кристаллов меньше 20 нм) образуется только χ-Al_2O_3, а из крупнодисперсного (размер первичных кристаллов более 50 нм) – χ-Al_2O_3 и бемит, дальнейшее разложение которого приводит к образованию γ-Al_2O_3.

Изучению ИК-спектров гидраргиллита посвящены работы [67, 68, 116, 135-139]. В [136] проведено тщательное исследование изменения положения полос поглощения гидроксильных групп в зависимости от изменения температуры. В [114, 115, 135] частота валентных колебаний (ν) и деформационных колебаний (δ) ОН-групп ставилась в зависимость от расстояния Al-O, а в [69, 136, 137, 139] – от расстояния O-OH.

Однако с подобной интерпретацией нельзя согласиться по следующим соображениям: действительно, деформация решетки гидраргиллита, вызванная неполным заселением октаэдрических катионных вакансий приводит к появлению различных расстояний Al-O и O-OH в решетке кристалла. Однако частота колебаний O-H определяется лишь энергией связи O-H, т.е. локальным зарядом на атоме кислорода. Легко видеть, что локальный заряд на атоме кислорода определяется его окружением. Тригидроксид алюминия является высокосимметричной структурой, и каждый гидроксил, не принадлежащий поверхности кристалла соседствует с двумя катионами Al^{3+} и двенадцатью гидроксилами (6 в том же слое пакета, 3 во втором слое того же пакета и 3 в близлежащем слое соседнего пакета). Из этого следует, что локальный заряд на всех внутриобъемных гидроксилах $Al(OH)_3$ одинаков, что

проявляется в идентичности полос поглощения для всех внутриобъемных гидроксилов.

Большое количество полос поглощения в области валентных колебаний О-Н групп, наблюдающееся в ИК-спектрах тригидроксидов алюминия, можно объяснить только многообразием гидроксилов, отличающихся силовыми постоянными за счет изменения степеней свободы, что связано с различным количеством соседствующих катионов алюминия.

На рис. 13 приведены ИК-спектры гидроксидов алюминия в диапазоне 4000-1800 $см^{-1}$, а на рис. 14 в диапазоне 4000-3000 $см^{-1}$. Анализ спектров показывает, что кроме полос поглощения в высокочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения в области 2300-1800 $см^{-1}$.Подобные полосы поглощения были отмечены в [140] для нордстандита, однако они не были идентифицированы.

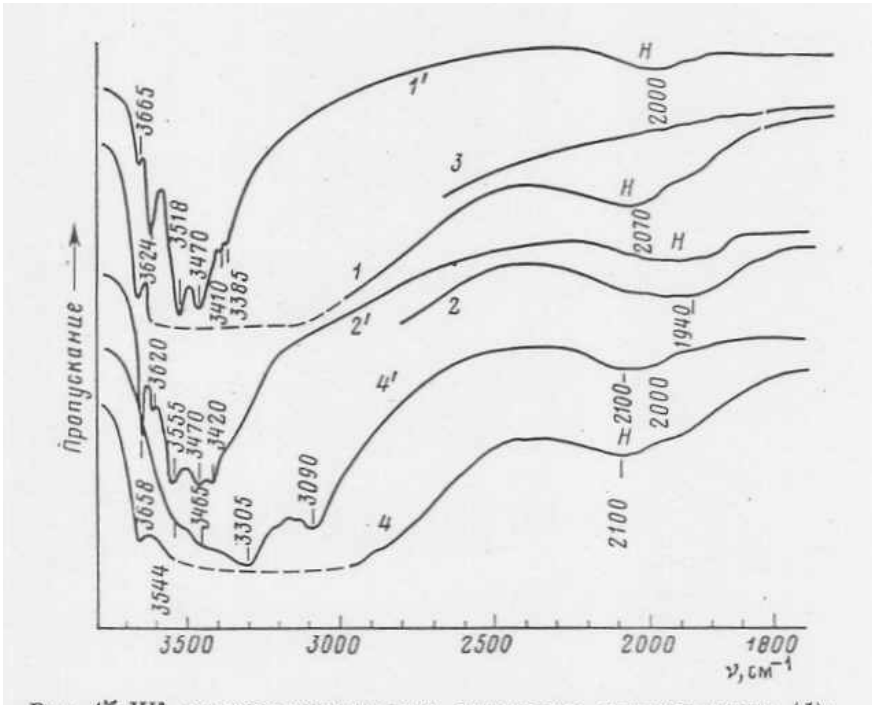


Рис. 13. ИК-спектры гидроксидов алюминия: гидраргиллита (1); байерита (2); гидраргиллита, прокалённого при 300 °С (3); бемита (4); 1', 2', 4' – образцы 1, 2, 4 соответственно, спрессованные с KBr (5 %).

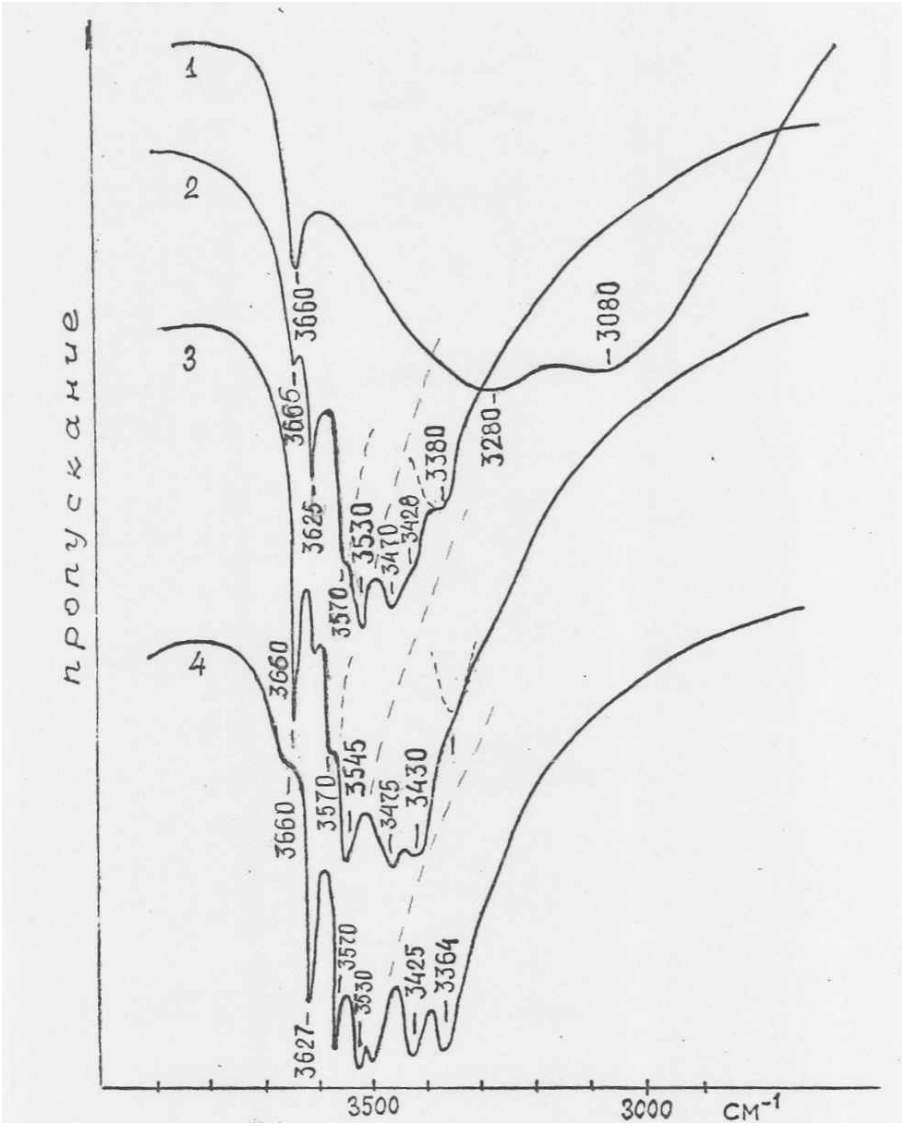


Рис. 14. ИК-спектры валентных колебаний ОН-групп гидроксидов аюминия:
1 – бёмит; 2 – гидраргиллит; 3 – байерит; 4 – нордстрандит.

В этой области спектра может находиться составная полоса (2δ+ρ) адсорбированных молекул воды [143, 142]. Однако в спектрах тригидроксидов алюминия полоса деформационных δ-колебаний молекул воды 1640 $см^{-1}$ отсутствует, следовательно, данная полоса поглощения не может принадлежать колебаниям молекулярной воды. В [141] были изучены ИК-спектры слоистых гидросиликатов. Полосы поглощения , расположенные в диапазоне частот 2400-1800 $см^{-1}$ были отнесены к колебаниям О-Н межслоевых гидроксилов, связанных сильной Н-связью. Тригидроксиды алюминия и бемит также являются слоистыми структурами, и на этом основании сложная полоса поглощения в области ~2000 $см^{-1}$ отнесена нами к колебаниям гидроксильных групп, связанных сильными Н-связями между пакетами гидроксидов алюминия. В ИК-спектре моногидроксида алюминия диаспора, не обладающего слоистой структурой, данные полосы поглощения отсутствуют.

Таким образом, полосы поглощения, расположенные в области 3700-3000 $см^{-1}$, принадлежат колебаниям О-Н гидроксилов, расположенным на внешней поверхности кристаллов гидроксидов алюминия, т.е. свободным гидроксилам.

Меньшую интенсивность полос поглощения Н-связанных гидроксилов по сравнению с интенсивностью полос свободных гидроксилов можно объяснить малой амплитудой колебаний О-Н межслоевых Н-связанных гидроксилов, которые из-за малых расстояний между пакетами оказываются зажатыми между слоями гидроксидов алюминия. Расстояние между пакетами гидраргиллита равно 2,81 Å, байерита – 2,64 Å [66]. Сравнение этих межплоскостных расстояний с диаметром аниона кислорода [65] показывает, что свободное пространство, в котором совершаются колебания О-Н, составляют около 0,1 Å. Расстояние О-Н у изолированного гидроксила примерно равно 0,95 Å [142]. Уменьшение амплитуды колебаний О-Н приводит к квадратичному уменьшению интенсивности полос поглощения. Этим и объясняется меньшая интенсивность полос поглощения в области 2300-1800 $см^{-1}$.

Согласно работам [56, 60], на поверхности кристалла могут иметь место гидроксилы, связанные с одним катионом Al (I-й тип), - с двумя катионами Al (II-й тип), - с тремя катионами Al (III-й тип).

Проведем кристаллохимический анализ состояния гидроксилов поверхности $Al(OH)_3$. Видно (рис. 15 а, б), что в центре пакетов на гранях (001) присутствуют только гидроксилы, связанные с двумя катионами алюминия

(гидроксилы II типа). ИК-спектры в области колебаний свободных гидроксилов (рис. 13) характеризуются несколькими полосами поглощения. Считаем, что при анализе состояния гидроксилов поверхности микрокристаллов необходимо учитывать также и гидроксилы, расположенные на краях пакета, по его периметру – поскольку граница кристалла не может быть идеальной и должна иметь множество изгибов и изломов, которые также насыщены ОН-группами.

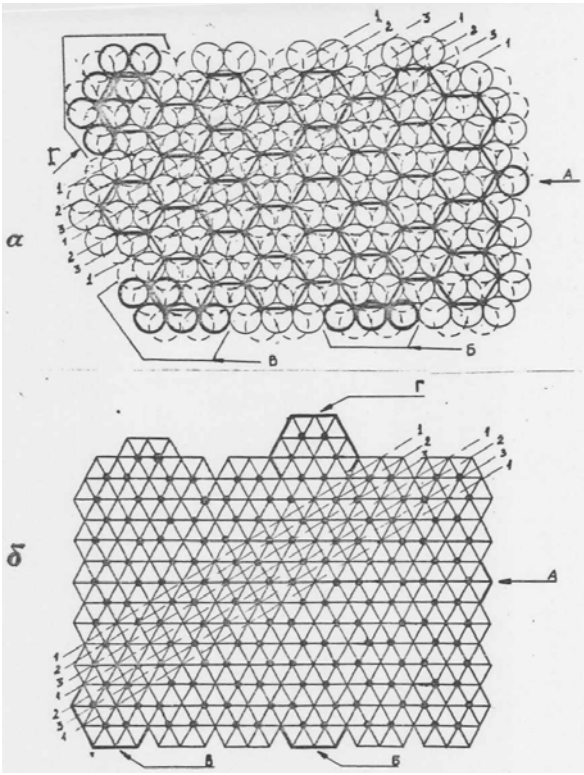


Рис. 15. Строение пакета $Al(OH)_3$ (план).
а – традиционное изображение;
б – схематическое изображение;
O;Δ - гидроксилы верхнего ряда;
O;∇ - гидроксилы нижнего ряда.
Краевые фрагменты, выходящие на край пакета:
А – одним октаэдром, Б – двумя октаэдрами, В – тремя октаэдрами, Г – четырмя октаэдрами.

Рассмотрим катионную структуру гидроксидов алюминия. Катионы Al^{3+} в ней занимают 2/3 октаэдрических катионных позиций. Тетраэдрические катионные вакансии не заселены. Расположение катионов алюминия в центре пакета можно представить как замкнутые шестикатионные кольца (рис. 15 а, б). Данные шестикатионные кольца с примыкающими к ним катионами являются замкнутыми, сбалансированными, энергетически выгодными структурами. Как же эти структуры могут влиять на строение периметра $Al(OH)_3$? На край пакета подобное шестикатионное кольцо может выходить одним октаэдром (рис. 15 а, б, фрагмент А), двумя октаэдрами (фрагмент Б), тремя (фрагмент В) или четырьмя октаэдрами (фрагмент Г). Можно видеть, что с наибольшей вероятностью реализуются фрагменты А и Б, а в углах пакетов возможно образование фрагментов В. Образование и существование фрагментов Г наименее вероятно, т.к. рядом с ними должны существовать энергетически невыгодные незамкнутые системы из четырех-пяти октаэдров (рис. 15).

Рассмотрим состав и структуру алюмокислородных октаэдров поверхности $Al(OH)_3$. Октаэдры, не принадлежащие краевым фрагментам (т.е. не находящиеся на периметре пакета) скомпенсированы и электростатически и координационно. Каждый гидроксил соседствует с двумя катионами Al^{3+}, а каждый катион алюминия – с шестью ионами OH^-. В краевых октаэдрах реализация таких структур невозможна. Что же нарушается в краевых октаэдрах: баланс электростатических зарядов или характеристическое координационное число катионов алюминия? Мы считаем, что во всех случаях возникновения подобной дилеммы, катионы реализуют свое характеристическое координационное число, в данном случае за счет присоединения электростатически избыточных ионов OH^-. Присоединение ОН-групп, а не каких-либо других анионов или молекул объясняется тем, что синтез тригидроксидов алюминия осуществляется в сильнощелочной среде [66], т.е. в условиях большого избытка ионов OH^-.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что периметр пакета $Al(OH)_3$ составлен ОН-группами, имеющими локальный заряд, отличный от локального заряда ОН-групп в центре пакета. Эти ОН-группы входят в различные по составу краевые фрагменты А, Б, В и Г. Какой же вклад вносят эти краевые гидроксилы в ИК-спектр тригидроксидов алюминия?

Тригидроксиды алюминия построены из одинаковых по строению пакетов, по разному объединенных друг с другом для разных модификаций $Al(OH)_3$ [66]. Многие полосы поглощения

тригидроксидов алюминия (рис. 14) совпадают друг с другом по частоте (но не по интенсивности). Это позволяет предположить, что в области колебаний свободных гидроксилов 3800-3000 $см^{-1}$ ИК-спектров всех модификаций $Al(OH)_3$ проявляются одни и те же краевые эффекты, т.е. данные полосы поглощения принадлежат одинаковым по строению и локальному заряду фрагментам строения пакета $Al(OH)_3$. Нами рассчитан баланс электростатических зарядов на краевых гидроксилах (таблица 3) [176, 177].

Таблица 3. Электростатический баланс зарядов в краевых фрагментах $Al(OH)_3$.

Фрагменты и количество октаэдров на краю пакета	Суммарный заряд фрагмента		Разность	Количество гидроксилов, выходящих на край пакета	Избыточный отрицат. заряд, приходящийся на I гидроксил
	«+»	«-»			
А 1	+5	-6	-1	2	-0,50
Б 2	+8	-10	-2	6	-0,33
В 3	+11	-14	-3	10	-0,30
Г 4	+14	-18	-4	14	-0,286

Конечно, баланс, приведенный в таблице 3, является расчетом первого приближения, т.к. в нем не учтена разница в зарядах, приходящихся на ОН-группы I и II типа, входящих в один и тот же фрагмент (Б или В). Тем не менее, вывод о том, что на ОН-группы, входящие в состав различных краевых фрагментов, приходится различный дискретный локальный заряд на атоме кислорода, следует признать достоверным. Дискретность локального заряда на атоме кислорода определяет дискретность частот колебаний О-Н, т.е. колебаниям гидроксилов одного типа принадлежит не одна, а несколько полос поглощения.

Проанализируем ИК-спектры тригидроксидов алюминия (рис. 14). Геометрическое разложение контура поглощения в области колебаний О-Н показало, что наиболее интенсивной полосой у всех трех модификаций является полоса ~3530-3540 $см^{-1}$, а на крыльях этой основной полосы расположены узкие полосы поглощения гидроксилов I и II типа, входящих в состав различных краевых фрагментов. Кристаллохимический анализ показывает, что на поверхности кристалла $Al(OH)_3$ (рис. 15) наиболее массовым типом ОН-групп являются гидроксилы II типа, принадлежащие грани (001), т.е. плоскости пакета, за исключением краев пакета. Поэтому полосу 3530-3540 $см^{-1}$ следует отнести к колебаниям именно этих гидроксилов. Согласно данным [59-61] следует, что

колебаниям гидроксилов I типа соответствуют более высокочастотные полосы поглощения, чем колебаниям гидроксилов II типа. Поэтому полосы поглощения с частотами выше 3530 $см^{-1}$ следует отнести к колебаниям гидроксилов I типа, входящих в состав краевых фрагментов А, Б и В. В соответствии с балансом электростатических зарядов (табл. 3), учитывая, что гидроксилы с большим локальным отрицательным зарядом имеют более высокую частоту колебаний, можно провести интерпретацию этих полос поглощения.

Самая высокочастотная полоса поглощения (3665 $см^{-1}$ у гидраргиллита, 3660 $см^{-1}$ у бемита, у нордстрандита наблюдается плечо у 3660 $см^{-1}$ на соседней полосе 3627 $см^{-1}$) принадлежит гидроксилам I типа, входящим в состав фрагмента А (данные по ИК-спектроскопии нордстрандита взяты из [140]). Следующая полоса поглощения 3625-3630 $см^{-1}$ (наблюдается у всех трех модификаций $Al(OH)_3$)принадлежит гидроксилам I типа, входящим в состав фрагмента Б. В ИК-спектрах нордстрандита наблюдается полоса поглощения 3570 $см^{-1}$, а в ИК-спектрах гидраргиллита и байерита наблюдается в этом месте явная асимметрия левого крыла соседней, очень интенсивной полосы поглощения 3530-3545 $см^{-1}$. Соответственно, полоса поглощения 3570 $см^{-1}$ принадлежит гидроксилам I типа, входящим в состав фрагмента В. Аналогичные рассуждения позволили приписать полосу поглощения 3470-3475 $см^{-1}$ колебаниям гидроксилов II типа, входящих в состав фрагмента Б, а полосу поглощения 3430-3425 $см^{-1}$ – к колебаниям гидроксилов II типа, входящих в состав фрагмента В. Полосы 3360-3380 $см^{-1}$, по-видимому, следует отнести к колебаниям гидроксилов фрагментов Г.

Таким образом, первичный кристалл $Al(OH)_3$ представляет собой слоистую структуру из пакетов, связанных между собой водородными связями (колебаниям О-Н межслоевых Н-связанных гидроксилов соответствует полоса поглощения в области 2300-1800 $см^{-1}$). Поверхность первичного кристалла образована гранями (001), на которых расположены гидроксилы II типа (колебаниям О-Н которых соответствует полоса поглощения 3530-3545 $см^{-1}$). Боковые грани первичного кристалла соответствуют боковым поверхностям пакетов, которые не могут быть однозначно выражены кристаллографическими плоскостями, т.к. периметры реальных пакетов имеют неправильную форму. На боковых поверхностях первичного кристалла присутствуют гидроксилы I типа, входящие в состав краевых фрагментов А, Б и В (полосы поглощения 3660-3680, 3625 и 3570 $см^{-1}$

соответственно), и гидроксилы II типа, входящие в состав краевых фрагментов Б и В (полосы поглощения 3470-3475 и 3425-3430 $см^{-1}$ соответственно). Взаимное расположение пакетов таково, что катионы алюминия одного пакета расположены точно над катионами алюминия другого пакета, а незаселенные октаэдрические катионные вакансии – точно над незаселенными октаэдрическими вакансиями другого пакета [143].

Рассмотрим строение бемита. Бемит, как и тригидроксиды алюминия, также обладает слоистой структурой и состоит из пакетов, связанных между собой водородными связями. Также как и в $Al(OH)_3$ катионы алюминия в бемите занимают только октаэдрические позиции. Однако структура бемита имеет принципиальные отличия от структуры тригидроксидов алюминия. В отличие от пакета $Al(OH)_3$, пакет бемита содержит не один, а два слоя катионной подрешетки и в нем заполнены все октаэдрические катионные вакансии. В составе алюмокислородных октаэдров бемита, кроме, катионов Al^{3+} и анионов OH^-, входят и анионы O^{2-}. Это существенно отличает края пакетов бемита от краев пакетов тригидроксидов алюминия. Краевые анионы кислорода, в отличие от гидроксилов способны к компенсации избыточного отрицательного заряда за счет присоединения любых катионов, с наибольшей вероятностью – протонов. В результате этого краевые октаэдры бемита могут быть скомпенсированы не только координационно, но и электростатически. В этом заключается принципиальное отличие структуры бемита от структуры тригидроксидов алюминия (рис. 16). На рис. 16а приведена модель одного пакета бемита.

Рассмотрим ИК-спектр бемита (рис. 13). В области 2300-1800 $см^{-1}$ бемит также обладает полосами поглощения, принадлежащими колебаниям межслоевых водородосвязанных гидроксилов. В области колебаний свободных гидроксилов 3800-3000 $см^{-1}$ бемит характеризуется тремя (а не двумя, как считалось ранее [20, 118]) полосами поглощения. Кроме известных полос поглощения при 3280 и 3080 $см^{-1}$, в спектре присутствует полоса поглощения 3660 $см^{-1}$ (рис.14), обычно маскируемая очень интенсивной полосой поглощения колебаний молекулярно сорбированной воды 3400-3500 $см^{-1}$. Надежно регистрировать эту полосу поглощения мы смогли только после овладения методикой приготовления сверхтонких таблеток из чистого бемита (4-5 $мг/см^2$). Измерения проводились в вакуумной системе. Необходимость приготовления таблеток из чистого бемита низкой весовой плотности вызвана тем, что при съемке ИК-спектров с таблеток

из чистого бемита с весовой плотностью свыше 8 мг/см^2 в области 3800-3000 см$^{-1}$ бемит поглощает полностью.

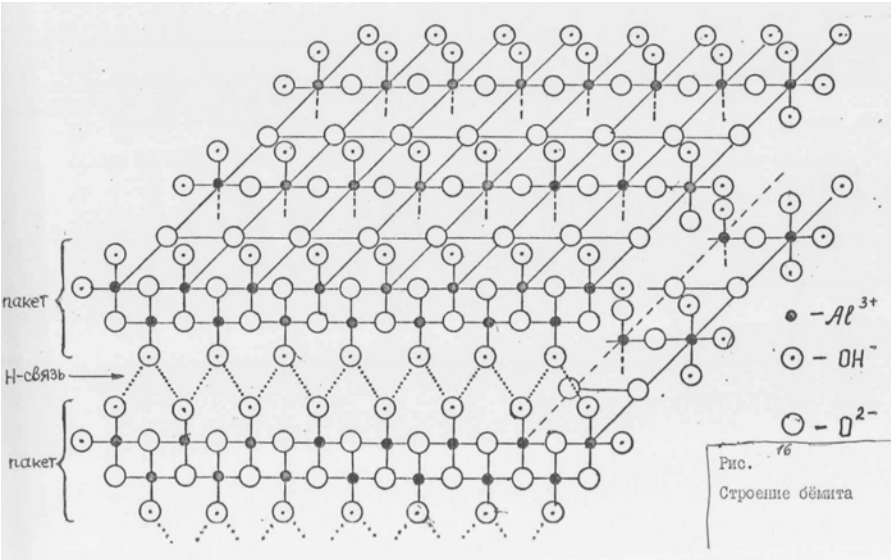


Рис. 16. Строение бёмита.

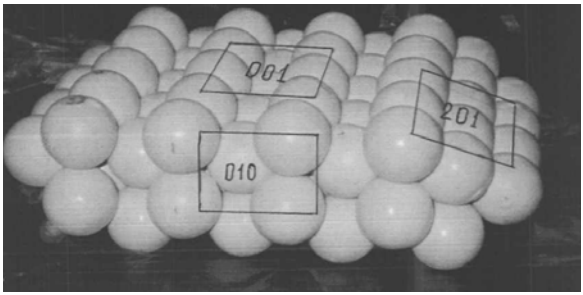


Рис. 16а. Модель структуры одного пакета бемита; такое же строение имеет поверхность первичного кристалла оксида алюминия.

Кристаллохимический анализ структуры бемита позволил выделить на его поверхности гидроксилы трех типов – I, II и III и обозначим их, соответственно, Γ_1, Γ_2 и Γ_3 (рис. 17). Гидроксилы I типа расположены на ребрах, т.е. на грани (010), и углах первичных кристаллов. Гидроксилы II типа

расположены на гранях (001). Гидроксилы III типа расположены на гранях (201). Увеличение координации атома кислорода по алюминию приводит к снижению частоты колебаний O-H [59-61]. Из этого следует, что гидроксилы I типа обладают самой высокой частотой колебаний 3660 $см^{-1}$, гидроксилы II типа обладают колебаниями с частотой 3280-3300 $см^{-1}$, а гидроксилы III типа – колебаниями с частотой 3080-3100 $см^{-1}$. Таким образом, в ИК-спектрах бемита, из-за отсутствия в его структуре по сравнению с $Al(OH)_3$ некомпенсированного электростатического заряда на краях пакетов, отсутствует расщепление полос поглощения колебаний гидроксилов одного и того же типа [176, 177].

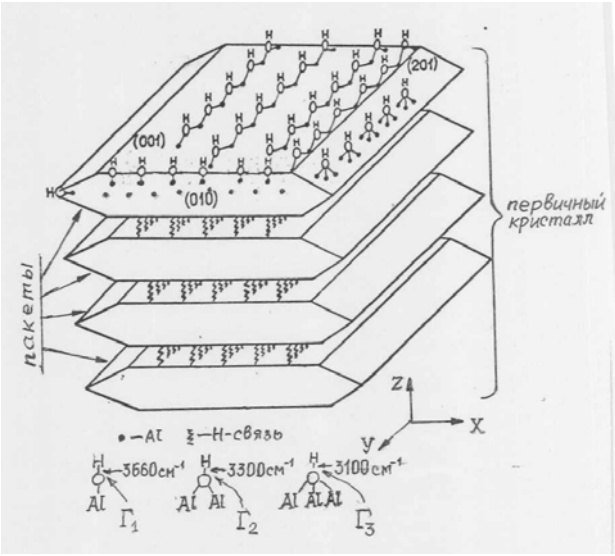


Рис. 17. Схематическое изображение первичного кристалла бёмита и интерпретация полос поглощения ИК-спектров ОН-групп.

5. Синтез гидроксидов алюминия

В промышленном производстве катализаторов и адсорбентов в настоящее время практически не используются природные гидроксиды алюминия. Это объясняется наличием в них примесей железа и натрия, являющихся катализаторными ядами. Как в промышленности, так и в лабораторном синтезе чаще всего используется метод растворения алюмосодержащего сырья с последующей очисткой и переосаждением гидроксида алюминия. При растворении в щелочах осаждающими агентами служат кислоты, кислые соли и газы; при растворении в кислотах – аналогичные щелочные агенты [177].

Целенаправленный синтез носителя катализаторов включает формирование физико-химических свойств поверхности носителя, формирование его пористой структуры и взаимодействие носителя с активной фазой катализатора.

В [144] было показано, что тригидроксиды алюминия и бемит генетически связаны друг с другом. Образование бемита при терморазложении тригидроксида алюминия определяется самой структурой тригидроксида. Оксиды алюминия, образующиеся при терморазложении как бемита, так и $Al(OH)_3$, близки по свойствам и строению и отличаются друг от друга лишь количественными соотношениями элементов структуры.

Физико-химические свойства оксида алюминия определяются свойствами гидроксида-предшественника, закономерно трансформированными при термообработке по механизму фазовых переходов [145]. В работе [146] было показано, что пористая структура гидроксида-предшественника определяет структуру образующегося оксида алюминия. Следует отметить, что изменения пористой структуры оксида алюминия при термообработке происходят в достаточно ограниченных пределах. Таким образом, только целенаправленный синтез гидроксида-предшественника может гарантировать получение алюмооксидного носителя с заданными свойствами.

Вопросы синтеза гидроксидов алюминия рассматривались в [66]. Однако и в этой работе, и в других [92-94, 128, 129, 147] не затрагивались вопросы, связанные с механизмом осаждения гидроксидов алюминия из раствора. Теоретическое обоснование собственных экспериментальных результатов по осаждению гидроксидов металлов из растворов кислых солей было предложено Буяновым и Криворучко [148-150]. По их мнению, формирование гидроксидной фазы в продуктах старения осадка закладывается на стадии начала формирования

твердого осадка. Начало осаждения сопровождается образованием полиядерных гидроксокомплексов по схеме Al_1 – Al_2 – … – Al_n (где 1, 2 … n) – количество катионов алюминия в полиядерном гидроксокомплексе. В их состав входят также ионы OH^- и молекулы H_2O. По мнению авторов, существуют тупиковые фазы Al_7 и Al_{13}, соотношение которых в растворе определяет соотношение бемитной и байеритных фаз в продуктах старения осадка. Образование твердого осадка происходит по схеме: полиядерный гидроксокомплекс – зародыш – первичная частица – вторичная частица (ассоциат первичных частиц) – аморфный первичный кристалл. Затем происходит внутриобъемная перекристаллизация аморфного осадка с образованием кристаллической фазы.

Теория авторов [148-150] распадается на цепь практически не связанных друг с другом гипотез, причем каждая последующая не вытекает из предыдущих. Предложенный механизм не отвечает на вопрос, как именно существующие в растворе полиядерные гидроксокомплексы, послужившие основой для формирования аморфной фазы, влияют на ее перекристаллизацию. Какова структура аморфной фазы? Под действием каких сил происходит переход аморфного осадка в кристаллический? Как происходит рост кристаллов? Как влияют условия старения на фазовый состав образующегося кристаллического осадка? Эти, и многие другие вопросы, составляющие сущность механизма кристаллизации, оставляются авторами без внимания. Таким образом, вести целенаправленный синтез гидроксидов алюминия, основываясь на выводах и положениях данной теории, невозможно.

Теория синтеза гидроксидов алюминия из алюминатных растворов к началу наших работ (1990г.) практически была не разработана. Тем не менее, накопленные экспериментальные результаты, как наши собственные, так и описанные другими авторами, позволяют высказать соображения относительно механизма синтеза гидроксидов алюминия. Нами [177] предложен механизм кристаллизации гидроксидов алюминия, полученных осаждением из растворов алюмината натрия различной концентрации и соответственно разного pH при добавлении азотной кислоты.

Сначала образуется гелеобразный осадок, который затем переходит в кристаллический. Гелеобразный осадок, образующийся при кристаллизации из раствора с pH > 12, по данным рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ) характеризуется как аморфный тригидроксид алюминия с размером первичных частиц 30-40 Å. Добавление к раствору следующих порций кислоты

увеличивает массу геля, переходящего затем в твердый осадок. Частицы полученного осадка имеют размеры вплоть до микронных и характеризуются РФА как гидраргиллит. Период окончания образования осадка сопровождается необратимым уменьшением pH, что можно объяснить прекращением выделения в раствор ионов OH^-, т.е. прекращением нейтрализации вводимых протонов.

5.1. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH>12

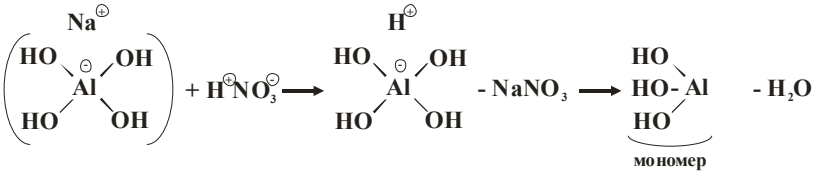
Рассмотрим механизм кристаллизации гидраргиллита из раствора $NaAlO_2$. В растворе $NaAlO_2$ анионы алюминия могут существовать как в кислородной $(AlO_2)^-$, так и в гидроксильной формах $Al(OH)_4^-$. Соотношение между формами аниона зависит от pH раствора. Кроме того, анионы алюмината способны к димеризации, причем димерные анионы более устойчивы, чем мономерные. Согласно [111], при pH=12 анионы алюмината гидроксилированы нацело.

В работе [151] отмечалось, что димер из анионов $Al(OH)_4^-$ образуется по схеме:

$$Al(OH)_4 + Al(OH)_4 \longrightarrow \begin{matrix} & OH & & OH & \\ HO- & Al & -O- & Al & -OH \\ & OH & & OH & \end{matrix} \quad - H_2O \qquad (1).$$

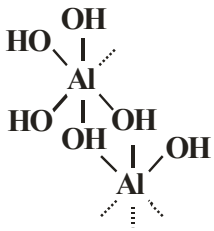
Однако вопрос о том, какие движущие силы действуют при соединении двух тетраэдров, каждый из которых имеет заряд –1, остается не ясным. Мы считаем, что такой димер образоваться не может. Рассмотрим механизм взаимодействия раствора алюмината натрия с кислотой, например, азотной. В соответствии с определением кислоты и основания, предложенного нами в [152], под кислотой понимается свободный катион (в том числе и H^+), а под основание – свободный анион (в том числе и H^-), реакция полимеризации или конденсации осуществляется через взаимодействие анионов с катионами реагирующих частиц, то есть через взаимодействие кислоты и основания, причем в реакции принимают участие как анион и катион кислоты, так и анион и катион основания.

Добавление кислоты к раствору алюмината натрия происходит по схеме:



(2).

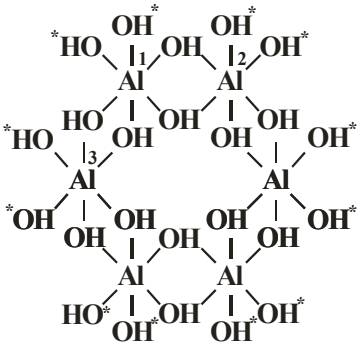
После катионного обмена протон сразу же взаимодействует с одной из анионных OH^- групп, образуя молекулу воды. Образовавшийся мономер $Al(OH)_3$, у которого анионы OH^- расположены в одной плоскости вместе с катионом алюминия, электронейтрален, но катион координационно ненасыщен. Анализ модели формирования димера из двух объемных моделей мономеров с учетом взаимного отталкивания двух катионов алюминия показывает, что один мономер может взаимодействовать с другим мономером только двумя OH^- группами, а не тремя. В этом случае плоскости двух взаимодействующих мономеров будут взаимно перпендикулярны. В плоскостном варианте димер будет выглядеть так:



(3).

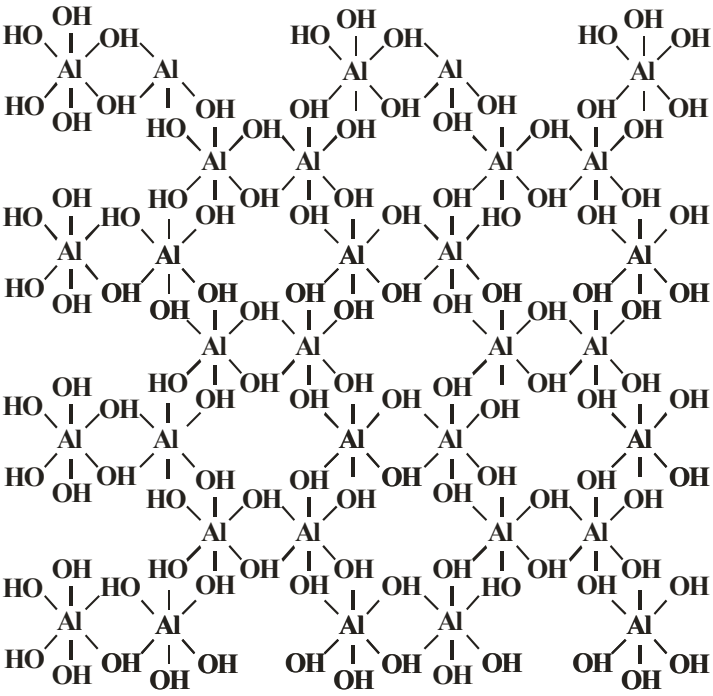
Пунктиром обозначены незаполненные координационные связи. Димер электрически нейтрален. Тем не менее движущей силой объединения мономеров, как и далее димеров, является координационная ненасыщенность катионов алюминия. Схема формирования алюмогидроксильного октаэдра будет выглядеть так: к первому мономеру $–Al_1$ присоединяются два гидроксила второго мономера $–Al_2$ и один гидроксил третьего мономера $–Al_3$ (схема 4). В процессе последующих присоединений мономера $Al(OH)_3$ к димеру, к тримеру и так далее, формируется устойчивая структура из 6 октаэдров. Гидроксилы со звездочкой принадлежат соседним октаэдрам (схема 4).

В плоском изображении шестичленное кольцо выглядит так:



(4)

В определенном объеме реакционного пространства происходит одновременное формирование шестичленных колец, сопряженных с соседними такими же кольцами. Формируется пластина или пакет тригидроксида алюминия (схема 5) или двумерный кристалл.



(5)

Однако эти двумерные кристаллы разориентированы в пространстве и не обладают дальним порядком, поэтому на данной стадии осадок характеризуется как рентгеноаморфный.

Объединение пластин водородными связями приводит к образованию первичных частиц (рис. 18). Хаотично расположенные частицы осадка не могут одновременно образовать водородные связи между всеми своими плоскостями. Водородная связь может возникнуть локально, в случайных точках контакта пластин (рис. 18 а). Сближение пластин под действием вновь образующихся водородных связей будет способствовать вытеснению воды из пространства между пластинами. Этот процесс приведет к постепенному упорядочению взаимного расположения пластин, т.е. к их параллельности (см. рис. 18 б). После удаления всех молекул воды образуется упорядоченная трехмерная частица, которая может быть названа первичной. Данный процесс приводит к образованию кристаллической фазы и требует определенного времени. Этот период называется старением осадка. Старение рентгено-аморфного геля с образованием фиксируемой РФА кристаллической фазы заключается в упорядочении взаимного расположения двумерных кристаллов. Образовавшаяся первичная частица представляет собой структуру из параллельных пластин, связанных между собой водородными связями, т.е. микрокристалл $Al(OH)_3$ (см. рис. 18 б).

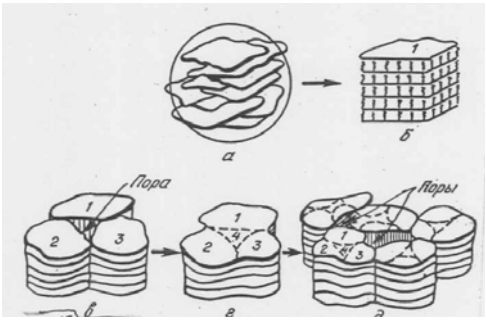


Рис. 18. Схема образования кристаллов гидроксида алюминия:

а – гелеобразный осадок;
б – первичная частица;
в – ассоциат первичных частиц;
г – первичный кристалл;
д – вторичный кристалл;
1, 2, 3, 4 – фрагменты кристалла

На краях первичных частиц присутствуют Al-OH группы, которые способны присоединять первичные частицы. Между объединившимися первичными частицами из-за их неправильной формы должны существовать незаполненные пространства (см. рис. 18), т.е. поры. Вновь образующиеся в растворе электронейтральные частицы могут присоединяться как к внешней, так и внутренней поверхности ассоциатов первичных частиц. До тех пор, пока количество вновь образующихся частиц будет достаточно велико, все промежутки между первичными частицами будут заполняться новыми электронейтральными частицами. В результате этого поры будут «зарастать», т.е. ассоциат первичных частиц превращается в монолитный первичный кристалл за счет образования зон сшивки между первичными частицами (см. рис. 18 г).

Таким образом, первичный кристалл $Al(OH)_3$ представляет собой структуру, составленную из первичных частиц с упорядоченной структурой, все промежутки между которыми заполнены присоединившимися электронейтральными частицами. Несмотря на кажущуюся монолитность первичного кристалла $Al(OH)_3$, он состоит из отдельных блоков (первичных частиц), соединенных между собой через зоны сшивки (рис. 18, фрагмент 4), которые, обладая одинаковым химическим составом с первичным кристаллом, отличаются от них своей структурой. Это приводит к неоднородности свойств первичного кристалла $Al(OH)_3$ по его объему. Образование нерастворимого осадка приводит к уменьшению концентрации раствора. Вновь образующихся мономеров становится недостаточно для заполнения всех промежутков между первичными кристаллами. Промежутки, лишь частично заполненные мономерами, являются порами гидроксида алюминия. Такое образование можно назвать вторичным кристаллом (см. рис. 18 д). Первичный и вторичный кристаллы имеют мозаичное строение и состоят из первичных частиц, соединенных между собой через зоны сшивки. Разница между этими кристаллами заключается в степени заполнения промежутков между образующими их первичными частицами.

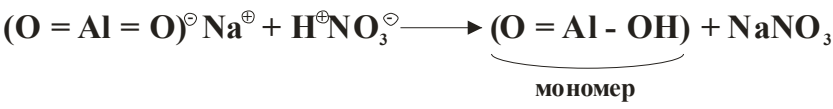
Блочное строение первичного кристалла $Al(OH)_3$ позволяет объяснить факт, никем не объясненный ранее: при терморазложении тригидроксида алюминия, вместе с бемитом, обязательно образуется и оксид алюминия. Как увидим ниже, образование бемита происходит при перестройке хорошо окристаллизованной структуры $Al(OH)_3$. При термовоздействии на $Al(OH)_3$ из хорошо окристаллизованных первичных частиц

образуется бемит, а из аморфных зон сшивки – оксид алюминия.

Таким образом, процесс образования кристаллической и пористой структуры осаждаемого гидроксида алюминия определяется скоростью образования электронейтральных частиц, которая в свою очередь зависит от концентрации и pH исходного раствора, его температуры, химической природы и концентрации кислотного осаждающего агента, скорости его подачи, технологического оформления процесса осаждения. Очень важно, что градиент любого фактора по объему раствора приводит к неоднородности образующегося осадка, вплоть до образования другой кристаллической фазы гидроксида алюминия.

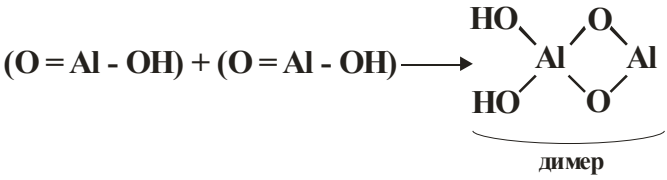
5.2. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH 8-10

Образование геля бемита происходит по механизму, близкому к образованию геля $Al(OH)_3$. При величинах pH 8-10 в растворе превалируют анионы $(AlO_2)^-$. Добавление к раствору кислоты приводит к образованию мономера по схеме:



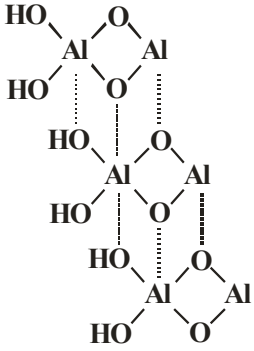
(6)

После катионного обмена протон внедряется в связь с увеличенной электронной плотностью образуя OH-группу. Поскольку в щелочном растворе кислота имеется в относительно небольшом количестве, то имеется недостаток протонов для разрушения всех двойных связей, поэтому в растворе будут присутствовать электронейтральные молекулы (схема 6). Однако катион алюминия в мономере координационно ненасыщен. Увеличение к.ч. катиона алюминия до 4 происходит путем взаимодействия двух мономеров:



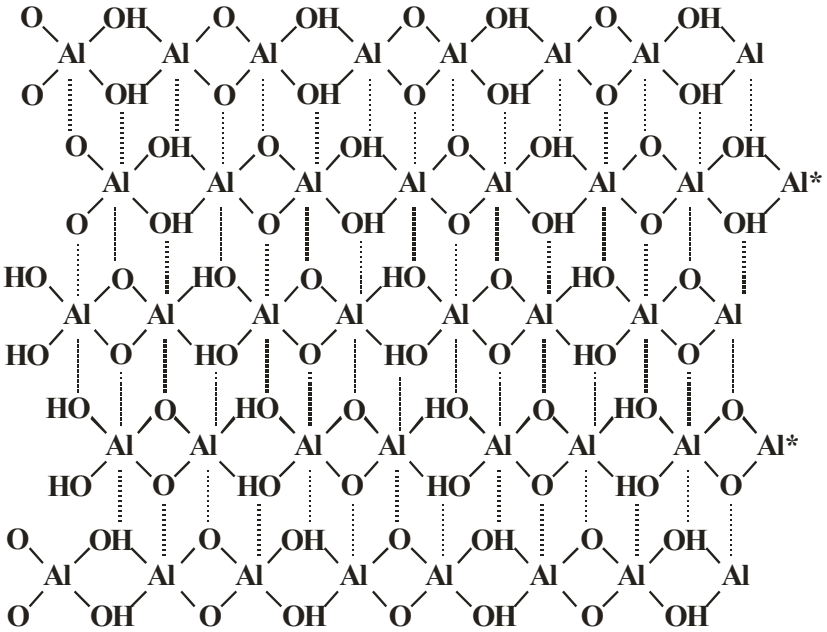
(7)

Димер электрически нейтрален, однако оба катиона алюминия координационно ненасыщены. Координационная ненесыщенность катионов является движущей силой способствующей объединению димеров в более сложные структуры или цепи (схема 8).



(8)

Объединение цепей приводит к формированию пластины или пакета бемита (схема 9).



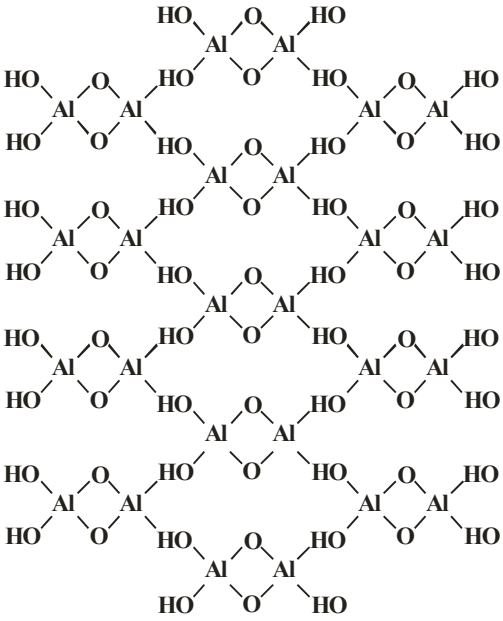
(9)

Между пакетами образующегося гидроксида алюминия остаются окклюдированные молекулы воды. Бемит из-за присутствия в его структуре инертных анионов кислорода обладает меньшей способностью к вытеснению воды из межпакетного пространства. В [66] показано, что бемитная и псевдобемитная модификации отличаются друг от груга содержанием кристаллизационной воды и межпакетными

расстояниями. Таким образом, бемит и псевдобемит состоят из одинаковых пакетов, объединенных между собой с разной степенью упорядоченности; псевдобемит содержит в межпакетном пространстве некоторое количество молекул воды.

Алюминат натрия имеет щелочную реакцию и растворы с pH меньше 10 – это разбавленные растворы. Отличие процесса кристаллизации бемита от кристаллизации гидраргиллита заключается в том, что концентрация образующихся димеров $Al_2O_2(OH)_2$ меньше, чем концентрация димеров $Al_2(OH)_6$. Из-за меньшей концентрации димеров в растворе полного «заращивания» промежутков между первичными частицами не происходит (см. рис. 18 в), в результате чего на образование первичного кристалла бемита идет значительно меньшее количество первичных частиц, чем на образование первичного кристалла гидраргиллита. Это и определяет обнаруживаемую экспериментально разницу в размерах их первичных кристаллов.

Кроме бемита существует и другая модификация моногидроксида алюминия – диаспор. Он не является слоистым, как тригидроксиды алюминия и бемит, и синтезируется из растворов с pH 8-10 при высоких температурах и давлениях.



(10)

Из схемы 10 видно, что структура диаспора может быть получена, исходя из димерного аниона $Al_2O_2(OH)_2$. Образование гидроксидов алюминия при добавлении щелочей к кислому раствору солей алюминия объясняется мгновенным увеличением pH и образованием тех же димерных анионов и сразу же нейтральных димеров. Однако действие кислоты исходного раствора быстро нейтрализует каплю щелочи, в результате чего невозможно поддерживать величину pH на заданном уровне. Нестабильность величины pH приводит к нестабильности соотношения форм образующихся димеров, что в свою очередь приводит к фазовой неоднородности образующегося осадка гидроксида алюминия.

При взаимодействии алюмината натрия с кислыми солями алюминия (алюминатно-сульфатный способ переосаждения) образование гидроксидов алюминия происходит одновременно по двум механизмам – кислотному и основному, что приводит к еще большей фазовой неоднородности гидроксидов алюминия, полученных по этому способу.

Таким образом, минимизация градиента рабочих параметров раствора в процессе осаждения с одной стороны приводит к фазовой однородности образующегося осадка, а с другой – к образованию кристаллов (а, следовательно, и пор) близких размеров, что приводит к получению монодисперсного и монопористого носителя. Варьируя концентрацию, pH и температуру раствора, можно регулировать размеры образующихся кристаллов и соответственно пористость, т.е. получать носитель с заданными свойствами.

5.3. Кристаллизация гидроксида алюминия при pH 10-12

Кристаллизация гидроксида алюминия при pH 10-12 приводит к образованию модификации $Al(OH)_3$ – байерита. Исследование методом РФЭС гидраргиллита и байерита показало, что для них наблюдается небольшая, но устойчивая разница в соотношении O : Al. Для гидраргиллита это соотношение равно 2,95-3,0, для байерита – 2,85-2,90. Кроме того, в ИК-спектрах байерита, в отличие от ИК-спектров бемита и гидраргиллита, присутствует полоса поглощения около 880 $см^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям Al_{IV}-O, где катион алюминия имеет координационное число 4. Эти факты позволяют предположить, что в образовании структуры байерита, кроме димеров $Al_2(OH)_6$ принимают участие и димеры $Al_2O_2(OH)_2$.

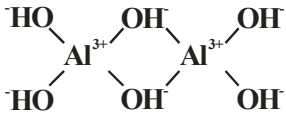
Таким образом, в отличие от бемита и гидраргиллита, в синтезе которых участвуют димеры одного типа (в каждом

случае своего), в синтезе байерита принимают участие димеры двух типов, причем преобладают димеры $Al_2O_2(OH)_2$, встроенные в структуру, созданную димерами $Al_2(OH)_6$ и которые не смогут реализовать к.ч.6 для катионов Al*. Поэтому в структуре байерита будут присутствовать катионы алюминия с к.ч. меньшим, чем 6.

Возвращаясь к теории Буянова-Криворучко об осаждении гидроксидов алюминия при действии щелочей на кислые растворы солей алюминия, и, сопоставляя ее с нашим подходом, считаем, что при попадании в раствор соли алюминия капли щелочи, в ней (локально) происходит полимеризация и гидроксилирование аквакомплексов алюминия, что приводит к образованию тех же структур, что и в случае алюмината натрия, под действием на него кислоты. Однако стабильность структур образующихся в капле значительно ниже, чем в алюминатном растворе. В результате этого градиент рабочих параметров значительно выше, чем в алюминатном способе, что приводит к большей фазовой неоднородности образующихся гидроксидов алюминия.

6. Механизм термического разложения тригидроксидов алюминия

При дегидратации $Al(OH)_3$ образуется AlO(OH) - бемит, являющийся исходным продуктом для приготовления многих гетерогенных катализаторов. Превращение $Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH)$ в [64, 66] представлено следующим образом – сначала образуются бесконечные цепи типа:



..., которые соединяясь попарно, образуют трехмерную структуру бемита. В процессе превращения тригидроксид – бемит выделяется вода и перераспределяются катионы алюминия [64, 66]. Эти выводы получили бы надежное обоснование, если бы был изучен механизм этого процесса, сведения о котором в литературе отсутствуют.

Рассмотрим подробнее механизм фазового перехода тригидроксид алюминия – бемит [144]. Первичный кристалл тригидроксида алюминия состоит из агрегированных первичных частиц (рис. 18). В каждой первичной частице цепочки Н-связей составляют плоскости, пронизывающие первичный кристалл сверху донизу. Так как кристалл $Al(OH)_3$ имеет поворотную ось симметрии шестого порядка, плоскости Н-связанных гидроксилов могут располагаться по трем направлениям, под углом 60° друг другу, вдоль оси С (рис. 19).

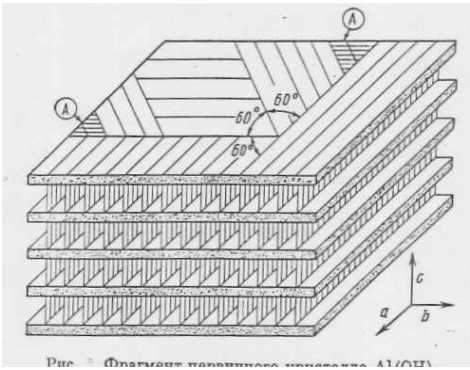


Рис. 19. Фрагмент первичного кристалла $Al(OH)_3$

Еще одной особенностью кристалла $Al(OH)_3$ является то, что в нем имеются области с относительно малой энергией связи между атомами решетки. Из кристаллохимических данных [143] известно, что катионы одного пакета тригидроксида алюминия расположены точно над катионами алюминия нижележащего пакета и т.д. Таким образом, при мысленном рассечении кристалла тригидроксида алюминия плоскостями, параллельными оси C, на расстоянии, равном радиусу аниона кислорода между секущими плоскостями (рис. 20) можно видеть, что плоскости 2-2 и 3-3 плотно заселены катионами алюминия, а плоскости 1-1 будут проходить через незаселенные катионные вакансии. Плоскости 1-1 (рис. 20) могут проходить по трем направлениям, которые совпадают с возможными тремя направлениями плоскостей H-связанных гидроксилов I, II и III.

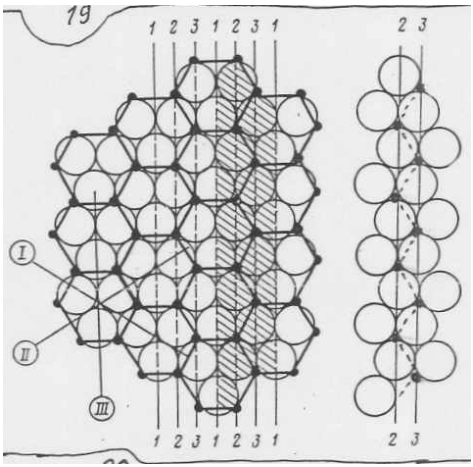


Рис. 20. Фрагмент одного пакета $Al(OH)_3$

Рассмотрим с этих позиций процесс терморазложения тригидроксидов алюминия. Известно, что OH-группы, связанные H-связью удаляются из твердого тела при более низких температурах, чем свободные гидроксилы [153]. В процессе удаления H-связанных гидроксилов, пакеты $Al(OH)_3$ будут приближаться друг к другу, образуя в конечном итоге связь Al-O-Al. Сшивание структуры будет происходить по направлениям H-связей (рис. 19).

Учитывая энергетику кристалла $Al(OH)_3$ можно полагать, что термовоздействие приведет к разлому анионной структуры тригидроксида алюминия, причем разломы должны проходить

по наиболее слабым местам в кристалле – по плоскостям 1-1 (рис. 20) незаселенных катионных вакансий. Структура выделенная двумя соседними параллельными разломами (на рис. 20 заштриховано и вынесено отдельно) соответствует грани (010) единичного пакета бемита (см. рис. 16, 16а).

Вода, выделяющаяся при дегидроксилировании может быть удалена через боковые грани первичного кристалла и разломы анионной структуры (рис. 21). Обычно кристаллы тригидроксидов алюминия имеют достаточно большие (микронные) размеры, поэтому большая часть воды будет удаляться через разломы кристаллической структуры. На поверхности этого разлома будут находиться нескомпенсированные по заряду анионы кислорода и катионы алюминия, которые при взаимодействии с выделяющейся водой приведут к образованию гидроксильного покрова бемита. Далее, между пакетами бемита возникают межпакетные Н-связи, которым в ИК-спектре бемита соответствует полоса поглощения в области 2300-1800 $см^{-1}$ (рис. 13).

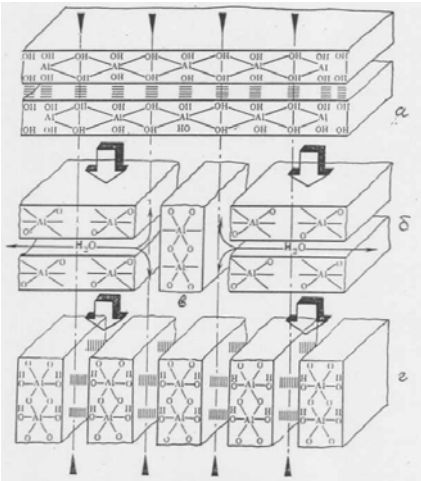


Рис. 21. Схема превращения тригидроксида алюминия в бемит при термическом воздействии.

а – исходный кристалл тригидроксида;

б – структура, образовавшаяся после двух параллельных разломов по плоскостям ►—◄ под действием температуры и выделение воды;

в – фрагмент начала образования пакета бемита;

г – образование Н-связей и формирование кристалла бемита.

Из рассмотренного процесса дегидроксилирования тригидроксидов алюминия и образования структуры бемита следует, что катионы алюминия не изменяют своего положения, тогда как анионная структура претерпевает значительные изменения. Полученный результат не подтверждает заключения, сделанного в [64, 66] о перестраивании катионной решетки.

Экспериментальные данные показывают, что $Al(OH)_3$ при обработке на воздухе никогда полностью не переходит в бемит [66]. При этом в большем или меньшем количестве всегда образуется оксид алюминия. Этот известный факт не имел в литературе объяснения. При рассмотрении кристалла тригидроксида алюминия с позиций существования плоскостей с незаселенными катионными вакансиями и образования направленных межслоевых Н-связей можно заключить, что в кристалле найдутся области, в которых плоскости 1-1 при изменении направления будут образовывать фрагменты А (рис. 19), размеры которых слишком малы для того, чтобы образовать первичный кристалл бемита. Кроме того, как было рассмотрено выше, первичный кристалл $Al(OH)_3$ состоит из отдельных блоков, соединенных между собой сшивками (фрагмент 4 в центре кристалла рис.18), которые имеют строение отличное от кристаллического [177]. Из этих фрагментов при термообработке $Al(OH)_3$ сразу будет образовываться оксид алюминия. С этих позиций можно объяснить ранее известные факты, что в очень тонких порошках байерита и гидраргиллита [66] бемит вообще не образуется.

Исходя из общих закономерностей в строении гидраргиллита, байерита и нордстрандита, полагаем (в спектре нордстрандита также существует полоса поглощения в области 2300-1800 $см^{-1}$, принадлежащая межслоевым Н-связям), что при разложении нордстрандита, также как и в случае других тригидроксидов алюминия, будет образовываться бемит.

7. Оксид алюминия – продукт терморазложения бемита. Свойства поверхности оксида алюминия.

Терморазложение всех гидроксидов алюминия (кроме диаспора) приводит к образованию сначала низкотемпературных модификаций оксида алюминия (500-700°С), а затем высокотемпературных модификаций (800-900°С). Дальнейшее прокаливание всех высокотемпературных модификаций оксида алюминия приводит к образованию корунда α-Al_2O_3 – типичного представителя структурной группы A_2B_3. Промежуточные формы Al_2O_3 являются соединениями переменного состава, не имеют четко определенного кристаллохимического строения и однозначной брутто-формулы. Переход от низкотемпературных модификаций Al_2O_3 к высокотемпературным и далее к корунду надежно регистрируется спектральными методами [71-76, 154]. Различия между самими низкотемпературными модификациями гораздо менее заметны [20, 64, 66, 123]. На основании этих данных, а также на основании большого сходства физико-химических свойств низкотемпературных модификаций Al_2O_3 и рассмотренного ранее строения гидроксидов алюминия, можно сделать вывод, что как и тригидроксиды алюминия, низкотемпературные модификации оксида алюминия имеют близкое строение и отличаются лишь количественным соотношением элементов структуры.

Исходя из этих соображений, можно не рассматривать образование всех низкотемпературных модификаций оксида алюминия, а ограничиться лишь одной из них. Низкотемпературная модификация γ-Al_2O_3 образуется как промежуточное соединение в процессе фазового перехода бемит – корунд. Учитывая, что гидроксиды алюминия разлагаются по двум направлениям (образуется бемит и аморфный оксид алюминия), а бемит только по одному (см. [66]) будет рассмотрено разложение бемита с образованием γ-Al_2O_3 [145].

ИК-спектр бемита (см. рис. 22 а) характеризуется следующими полосами поглощения: в области валентных колебаний О-Н находятся полосы поглощения при 3660, 3280 и 3080 $см^{-1}$, принадлежащие колебаниям гидроксилов I, II и III типов соответственно. В области 2300-1800 $см^{-1}$ ИК-спектр содержит широкую многокомпонентную полосу поглощения, принадлежащую колебаниям межслоевых Н-связей гидроксилов.

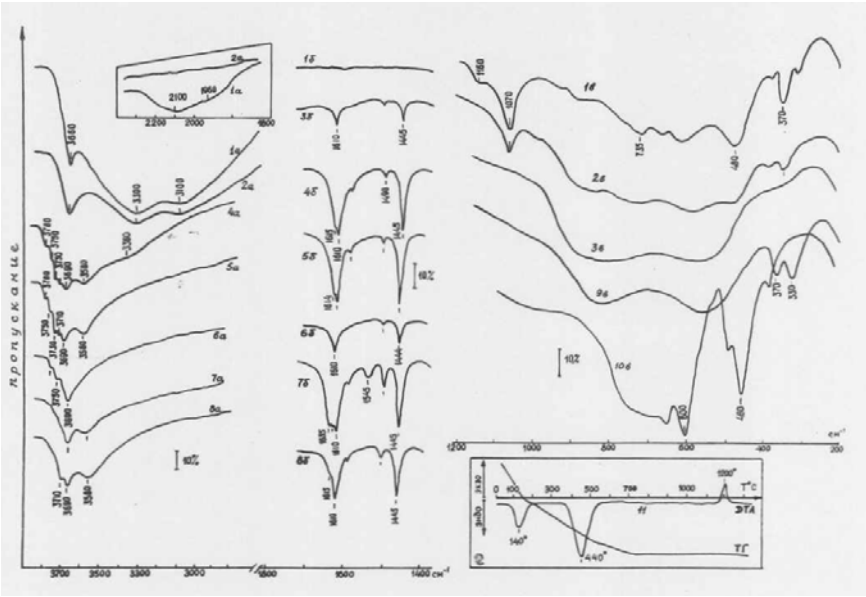


Рис. 22. ИК-спектры терморазложения бемита.

1 – исходный бёмит;
2 – бёмит прокалённый при 300 °С;
3 – свежеобразовавшийся γ-Al_2O_3;
4 - γ-Al_2O_3 прокалённый при 440 °С;
5 - γ-Al_2O_3 прокалённый при 550 °С;
6 – оксид алюминия модифицированный натрием;
7 - оксид алюминия модифицированный фтором;
8 - оксид алюминия модифицированный молибденом;
9 - δ-Al_2O_3 прокалённый при 850 °С;
10 - α-Al_2O_3 прокалённый при 1200 °С.

а – спектры сняты с таблеток из чистого вещества после прогрева при указанной температуре и вакуумирования при 100 °С;

б – спектры сняты с тех же образцов после адсорбции пиридина и последующего вакуумирования;

в – спектры сняты с таблеток с KBr (3 % анализируемого вещества).

ИК-спектр поглощения в области колебаний решетки бемита от 200 до 700 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии связей Al_{VI}-O, где катион алюминия находится в октаэдрической координации. Полосы поглощения 1070 и 1160 $см^{-1}$ принадлежат деформационным колебаниям

гидроксильных групп бемита. Зондирование поверхности пиридином показало отсутствие на ней каких-либо кислотных центров (1 б).

Прокаливание образца бемита при 300°С приводит к частичному удалению гидроксильных групп, что видно по уменьшению интенсивности полос в области 3700-2500 $см^{-1}$, исчезновению полос ~2000 и 1160 $см^{-1}$, принадлежащих Н-связанным межслоевым гидроксилам (рис. 22 а, в, кр.1, 2). Следовательно, при 300°С в вакууме (а при нормальных условиях 440°С) происходит удаление межслоевых гидроксилов и частичное дегидроксилирование поверхности.

Сопоставление дериватографических данных (рис. 22 г) с данными ИК-спектроскопии показывает, что эндопик при 140°С соответствует удалению физически сорбированной воды; эндопик при 440°С соответствует удалению воды, образовавшейся из гидроксильных групп бемита; экзопик при 1200°С соответствует перестройке структуры при образовании корунда.

ИК-спектры образца, извлеченного из дериватографа, после прокаливания при 440-450°С свидетельствуют о начале образования γ-Al_2O_3 (рис. 22 б, кр. 3). В спектре колебаний решетки появляется широкая полоса 850-900 $см^{-1}$, которая характерна для связей Al_{IV}–О, где катион алюминия находится в тетраэдрической координации. Полосы 330, 370, 480, 620 и 735 $см^{-1}$, характеризующие октаэдрическое положение катиона алюминия значительно уменьшаются в интенсивности. Этот факт может свидетельствовать о переходе части катионов алюминия из октаэдров в тетраэдры.

В спектре пиридина, адсорбированного на этом образце (рис. 22 б, кр. 3) появляются полосы поглощения 1445 и 1610 $см^{-1}$, свидетельствующие об образовании на поверхности этого образца льюисовских кислотных центров (L-центров).

Прокаливание бемита при 550°С при атмосферном давлении (в вакууме при 400°С) приводит к завершению образования γ-Al_2O_3. В области валентных колебаний О-Н появляется шесть перекрывающихся полос поглощения 3780-3800, 3740-3750, 3730-3740, 3700-3720, 3690-3710, 3560-3580 $см^{-1}$ и широкая полоса поглощения ~3360 $см^{-1}$ (рис. 22 а, кр. 4). Эти полосы поглощения принадлежат свободным гидроксилам. В спектре пиридина, адсорбированного на этом образце, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения PyL (рис. 22 б, кр. 4), а у полосы поглощения 1610 $см^{-1}$ появляется плечо 1615 $см^{-1}$. Вакуумирование этого же образца при 500°С приводит к полному и необратимому исчезновению полосы ~3360 $см^{-1}$ и более четкому разделению

полос поглощения ОН-групп и полос поглощения PyL (кр. 5 а, б)

В спектре пиридина, адсорбированного на образце свежеполученного γ-Al_2O_3 после его максимальной гидратации в парах воды в течение 25 суток (кр.4б) наблюдаются полосы поглощения 1445, 1490, 1610 и 1615 $см^{-1}$. Это свидетельствует о наличии на поверхности максимально гидратированного образца γ-Al_2O_3 льюисовских кислотных центров, что впервые было обнаружено автором в 1968г. [10, 11]. Таким образом, льюисовские кислотные центры существуют на гидратированной поверхности оксида алюминия, что не может быть объяснено с позиции моделей, существовавших ранее [2, 57-62], авторы которых считали, что льюисовские кислотные центры образуются при дегидроксилировании поверхности оксида алюминия и представляют собой усеченные октаэдры и усеченные тетраэдры (пяти- и трехкоординированные структурные катионы алюминия).

Взаимодействие пиридина как с дегидроксилированной, так и с гидратированной поверхностью оксида алюминия не приводит к возникновению иона PyH^+ (PyB). При взаимодействии с γ-Al_2O_3 более сильного основания – аммиака, в спектре появляются полосы поглощения 3180, 3080 , 1690 и 1440 $см^{-1}$, характерные для иона аммония. При этом интенсивность полосы поглощения ОН-групп 3690 $см^{-1}$ уменьшается, а полоса 3580 $см^{-1}$ исчезает из спектра [52]. Следовательно, ОН-группы, характеризующиеся этими полосами поглощения обладают слабыми протонодонорными свойствами, т.е. являются слабыми В-центрами.

Для выяснения физико-химических свойств гидроксилов и кислотных центров поверхности Al_2O_3 были исследованы модифицированные образцы γ-Al_2O_3. Обработка оксида алюминия избытком 1·N раствора CH_3COONa привела к исчезновению полосы поглощения 3580 $см^{-1}$, интенсивность полосы поглощения 3690 $см^{-1}$ уменьшилась. Аналогичные изменения полос поглощения наблюдаются при обработке поверхности оксида алюминия аммиаком. Полосы поглощения в области 3700-3800 $см^{-1}$ остались без изменения. Адсорбция пиридина на этом образце показала, что льюисовские кислотные центры остались без изменения [52]. Обработка оксида алюминия избытком 5·N раствора CH_3COONa привела (рис. 22 а, б, кр. 6) к уменьшению интенсивности полос поглощения PyL и полос поглощения ОН-групп 3730 и 3710 $см^{-1}$. Аналогичные изменения спектров наблюдались при обработке оксида алюминия 1·N раствором NaOH. Таким образом, адсорбция на поверхности γ-Al_2O_3 катионов натрия

приводит к уменьшению количества L –центров и ОН-групп с полосами 3730 и 3710 $см^{-1}$.

Таким образом, адсорбция на поверхности γ-Al_2O_3 катионов натрия приводит к уменьшению количества льюисовских кислотных центров и ОН-групп, по-видимому, связанных с ними.

Обработка поверхности оксида алюминия избытком 0,1·N раствора фтористого водорода приводит к резкому уменьшению, а 0,5·N раствором – полному исчезновению (рис. 22 а, б, кр. 7) полос поглощения в области 3700-3800 $см^{-1}$. Интенсивность полос поглощения 3690 $см^{-1}$ уменьшается. При взаимодействии пиридина с поверхностью фторированного оксида алюминия (рис. 22 б, кр. 7), появляются полосы поглощения не только PyL, но и PyB (PyH^+) – 1490, 1540 и 1635 $см^{-1}$. Следовательно, фторирование поверхности оксида алюминия приводит к усилению протонодонорных свойств некоторых поверхностных гидроксилов [52].

Анализ этих экспериментальных результатов позволяет сделать вывод, что ОН-группы, характеризующиеся полосами поглощения 3560-3580 $см^{-1}$, обменивающие протоны на катионы натрия и образующие при взаимодействии с аммиаком ион аммония, обладают кислотными свойствами. ОН-группы, характеризующиеся полосами поглощения, лежащими в области 3700-3800 $см^{-1}$, обменивающиеся на анионы фтора, обладают основными свойствами, причем полосы поглощения 3730 и 3710 $см^{-1}$ принадлежат гидроксилам, связанным с льюисовскими кислотными центрами. Гидроксильные группы с полосой поглощения 3690 $см^{-1}$ обладают амфотерными свойствами.

Рассмотрим взаимодействие с поверхностью оксида алюминия сложных двухзарядных анионов, таких как MoO_4^{2-}, SO_4^{2-} и других, на примере MoO_4^{2-}.

Обработка поверхности оксида алюминия 0,5·N раствором парамолибдата аммония приводит к исчезновению полос поглощения 3780 и 3730 $см^{-1}$ (рис. 22 а, б, кр. 8). В спектрах пиридина, адсорбированного на образце Mo/ γ-Al_2O_3 уменьшается интенсивность полос поглощения PyL 1615 $см^{-1}$ сильно и слабее 1610 $см^{-1}$.

В сопоставлении с результатами исследования фторированных образцов оксида алюминия, эти факты свидетельствуют о неоднородности анионных ОН-групп и льюисовских кислотных центров на поверхности оксида алюминия.

Увеличение температуры прокаливания до 850°С чистого (немодифицированного) оксида алюминия приводит к

уменьшению интенсивности полосы поглощения Al_{IV}-O 900-700 $см^{-1}$ (рис. 22 в, кр. 9) и появлению резких полос поглощения в области колебаний Al_{VI}-O – 370 и 330 $см^{-1}$, характерных для δ-Al_2O_3 [12]. Эти изменения в спектре можно интерпретировать как переход части катионов Al^{3+} из тетраэдрических позиций в октаэдрические. Однако отсутствие термоэффекта на кривой ДТА (рис. 22 г) в температурном интервале 500-1200°С указывает на то, что эти изменения не являются истинным фазовым переходом.

Термическая обработка образца до ~1200°С приводит к резкому изменению ИК-спектра в области колебаний Al-O (рис. 22 в, кр. 10). Исчезла широкая полоса ~850 $см^{-1}$ тетраэдрически координированных катионов алюминия, полосы 370 и 330 $см^{-1}$сместились до 460, 490 $см^{-1}$, и увеличились полосы 600 и ~750 $см^{-1}$, характерные для алюмокислородных октаэдров с корундовой упаковкой, в которой размещение октаэдров по всем трем плоскостям объемной структуры идентично.

При термообработке бемита и оксидов алюминия, кроме выделения молекулярной воды, наблюдалось выделение молекулярного водорода, что было зарегистрировано масс-спектрометрически. В процессе термической обработки бемита выделялось $10{,}88 \cdot 10^{-5}$ моль/моль молекулярного водорода и $0{,}936 \cdot 10^{-5}$ моль/моль молекулярного кислорода. Эффект выделения водорода подробно будет описан ниже.

8. Модель структуры и поверхности оксида алюминия

На основании проведенных экспериментальных данных появляется возможность построить теоретическую модель оксида алюминия. Ранее предложенные модели связывали строение поверхности оксида алюминия с интерпретацией валентных колебаний поверхностных ОН-групп.

Мы предлагаем другой подход к построению модели оксида алюминия [145]. Корректную модель активного оксида алюминия можно предложить лишь на основе изучения механизма фазовых переходов в алюмокислородных системах:

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3\ _{\text{низкотемп.}} \rightarrow Al_2O_3\ _{\text{высокотемп.}} \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3.$$

Только решив эту задачу мы пришли к модели каталитически активного оксида алюминия, которая включает в себя строение объема и строение его поверхности.

Почему при терморазложении тригидроксидов алюминия и бемита не образуется сразу корунд? В чем причина возникновения промежуточных модификаций оксида алюминия? Для того, чтобы ответить на эти вопросы, рассмотрим сначала терморазложение диаспора (рис. 23). Оно происходит при 450-500°С, причем сразу же образуется корунд с необычайно высокой поверхностью – до 200 $м^2/г$ [103]. Увеличение температуры или времени прокаливания приводит к быстрому уменьшению удельной поверхности до 5-10 $м^2/г$.

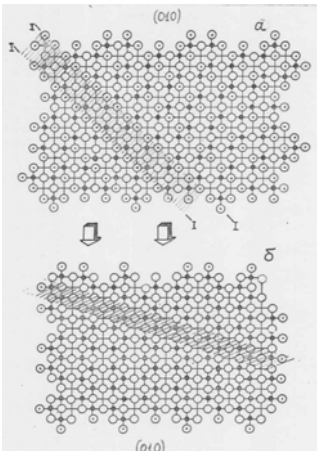


Рис. 23. Терморазложение диаспора.
а – диаспор;
б – корунд.

Диаспор – единственный не слоистый гидроксид алюминия. Сечение первичного кристалла диаспора плоскостью (010) представлено на рис. 23. Видно, что каждый слой катионной подрешетки состоит из чередования двух заселенных и двух незаселенных октаэдров. В слое анионной подрешетки чередуются гидроксилы и анионы кислорода.

При термообработке кристалла диаспора происходит образование воды за счет разрушения внутриобъемных гидроксилов, что приводит к регулярным разломам структуры по плоскостям (1-1) (рис. 23 а).

Вырезанные двумя соседними плоскостями (1-1) алюмокислородные пластины толщиной в два октаэдра, обладают нескомпенсированными по заряду ионами кислорода и алюминия. После удаления образовавшейся воды происходит сближение этих пластин, что приводит к образованию первичного кристалла корунда (рис. 23 б). При дальнейшем прокаливании происходит образование крупных кристаллов за счет объединения первичных кристаллов, чем и объясняется эффект быстрого падения удельной поверхности образовавшегося корунда.

Теперь рассмотрим процесс терморазложения бемита (рис. 24 а).

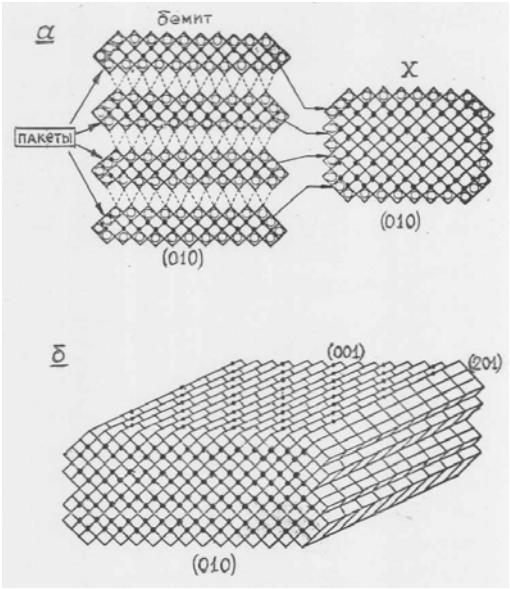


Рис. 24. а – схема идеализированного перехода первичного кристалла бемита в структуру X – предокись алюминия; б – идеальный первичный кристалл предокиси алюминия.

Первичный кристалл бемита состоит из пакетов, связанных между собой водородными связями. Если бы при термообработке происходило одновременное удаление всех межслоевых гидроксилов и одновременное смыкание всех дегидроксилированных пакетов, то образовалась бы гипотетическая структура X (рис. 24 а) и такой кристалл имел вид, показанный на рис. 24 б.

При термообработке H-связанные гидроксилы отщепляются в первую очередь, в результате чего происходит смыкание пакетов с образованием структурных связей Al-O-Al (рис. 25а).

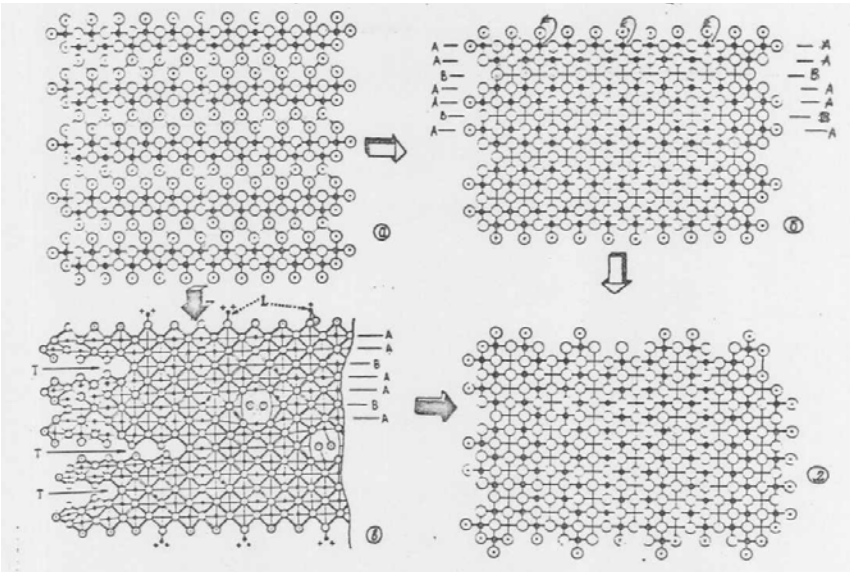
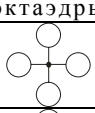


Рис. 25. Фазовый переход бёмит – корунд (плоскость (010)).

а – бемит;
б – гипотетическая структура X;
в - γ-Al_2O_3;
г – корунд α-Al_2O_3.

⊙ - OH^-, ○ – OH^-, • - Al^{3+}

	октаэдры	тетраэдры
заселённые		
незаселённые		

Рассмотрим гипотетическую структуру X (рис. 25 б). Образовавшаяся структура характеризовалась бы плотнейшей анионной упаковкой и электростатически несбалансированным распределением катионов. В соответствии с катионной структурой исходного бемита, катионная подрешетка структуры X в плоскости (010) характеризовалась бы

чередованием двух слоев (А) с плотно заселенными катионами алюминия октаэдрическими катионными вакансиями и одного слоя (В) с незаселенными октаэдрическими катионными вакансиями. Слои А характеризуются избытком катионов, слои В – их недостатком, Для установления электростатического равновесия и в соответствии с правилом распределения катионов алюминия в корунде необходимо, чтобы из каждого слоя А ~1/3 катионов Al^{3+} перешла в соседний слой В. Структура, образующаяся при данном переходе будет соответствовать структуре корунда (рис. 25 г).

Таким образом, в отличие от терморазложения диаспора, терморазложение бемита не приводит сразу же к образованию структуры корунда – требуется дополнительное перераспределение катионов, что, по нашему мнению, и является причиной образования промежуточных модификаций оксида алюминия. Кроме того, возможность одновременного дегидроксилирования всех межслоевых гидроксилов и одновременного смыкания всех дегидроксилированных пакетов в реальных кристаллах вряд ли осуществимо.

Чем же реальный механизм фазового перехода бемит – корунд отличается от идеального? Как в реальных условиях осуществляется образование структуры корунда?

Как было показано экспериментально, изменение структуры бемита начинается с дегидроксилирования межслоевых гидроксилов, связанных сильной Н-связью. Логично предположить, что за счет неидеальности пакетов бемита, их деформации, дефектов и т.д. смыкание пакетов бемита происходит не одновременно по всей плоскости межпакетных гидроксилов, а локально. Кроме того, деформация первичного кристалла, вызванная локальными смыканиями пакетов бемита приводит к некоторому увеличению межплоскостного расстояния между противоположными концами тех же пакетов. Бурное выделение воды вдоль пакетов также не будет способствовать их смыканию. Эти увеличенные промежутки между пакетами бемита будут представлять собой микротрещины (микропоры). Тезис о существовании на краях первичного кристалла Al_2O_3 щелевидных микропор выдвигался ранее Липпенсом [66] и Андерсеном [103].

Изменение катионной структуры не может происходить до изменения анионной подрешетки. Из этого следует, что переход катионов из слоев А в слои В возможен только в тех частях первичного кристалла, где дегидроксилированные пакеты бемита уже сомкнулись (т.е. где уже образовались слои В). При увеличении температуры термообработки происходит

постепенное дегидроксилирование и смыкание микротрещин, т.е. образование плотнейшей анионной упаковки. После плотного смыкания микротрещин все катионы алюминия получают возможность к совершению перехода из слоев А в слои В [172].

Факт существования в оксиде алюминия алюмокислородных тетраэдров экспериментально установлен [20, 64, 66] и сомнения не вызывает. Однако известно [65, 143], что алюмокислородный тетраэдр является неустойчивой структурой. В данном случае возможны два пути возникновения алюмокислородных тетраэдров. В момент образования слоя В катион Al^{3+}, оказавшийся на поверхности дегидроксилированного пакета бемита, может попасть как в октаэдрическую, так и в тетраэдрическую катионную вакансию. Кроме того, взаимное расположение слоев А и В таково, что совершая переход из октаэдрической вакансии слоя А в октаэдрическую вакансию слоя В, катион алюминия обязательно должен перейти через тетраэдрическую вакансию, слой которых расположен между слоями А и В (рис. 26).

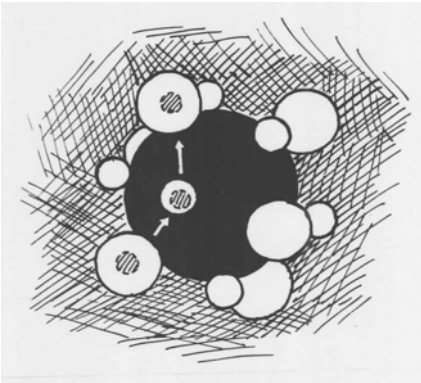


Рис. 26. Миграция катиона алюминия из октаэдрической катионной вакансии одного слоя в октаэдрическую катионную вакансию другого слоя через промежуточную тетраэдрическую вакансию (по Белову [143]). Черный шар – катион; белые шары – катионные вакансии (крупные – октаэдрические, мелкие – тетраэдрические; заштрихованный шар – катион Al^{3+}).

Таким образом, можно предположить, что алюмокислородные тетраэдры в низкотемпературных оксидах алюминия существуют потому, что катионы в них стабилизированы присутствием соседних катионов Al^{3+}, находящихся в октаэдрах, которые окружают AlO_4 – тетраэдр (рис. 27).

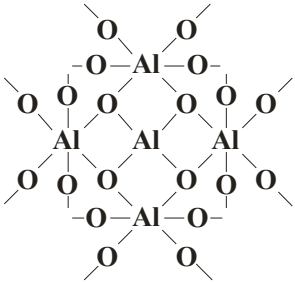


Рис. 27. Стабилизация AlO_4-тетраэдров соседними AlO_6-октаэдрами в объёме кристалла.

Это положение катиона Al^{3+} не сбалансировано, и под действием электростатических сил отталкивания эти катионы стремятся перейти в соседний слой В, в котором имеет место недостаток катионов. Аналогичная ситуация складывается и в приповерхностном слое А, в котором имеется избыток катионов. На поверхности кристалла бемита катионы алюминия отсутствуют, следовательно, в начальный момент образования оксида алюминия на его поверхности также отсутствуют катионы. Из этого следует, что катионы алюминия, вышедшие из приповерхностного слоя А в приповерхностные тетраэдрические катионные вакансии, не могут быть стабилизированы в них. Эти катионы выходят на поверхность первичного кристалла, чем достигается баланс электростатических зарядов. Как было показано такой переход катиона Al^{3+} из приповерхностного слоя катионной подрешетки на поверхность первичного кристалла совершается безбарьерно [173]. Вышедшие на поверхность кристалла катионы алюминия образуют льюисовские кислотные центры – внерешеточные катионы алюминия (рис. 28) [171]. Из положения о невозможности существования приповерхностных алюмокислородных тетраэдров следует, что:

1) не существуют поверхностные ОН-группы, входящие состав алюмокислородных поверхностных тетраэдров, т.е. связанные с катионом алюминия в тетраэдрической координации; 2) не существуют L-центры –

трехкоординированные катионы Al^{3+}, которые образуются в результате дегидроксилирования поверхностных алюмокислородных тетраэдров.

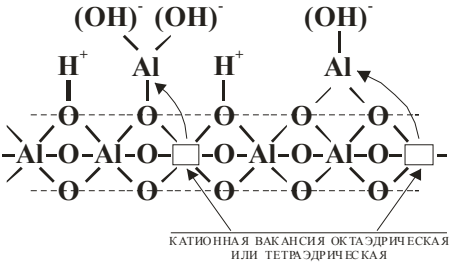


Рис. 28. Схема образования льюисовских кислотных центров на поверхности оксида алюминия.

Внерешеточные катионы алюминия связываются с поверхностью кристалла частично ковалентной связью. На гранях (001) и (010) они могут быть связаны с одним (L_1) или двумя (L_2) анионами кислорода депротонизированных гидроксильных групп. Избыточные положительные заряды центров $L_{1,2}$ компенсируются ионами ОН (рис. 28). На грани (201) катионы Al^{3+} (L_3) могут быть связаны с тремя анионами кислорода депротонизированных ОН-групп. Депротонизация гидроксилов III и (частично) II типов происходит при их взаимодействии с гидроксилами I типа, расположенных на ребрах и углах первичного кристалла и имеющих основный характер. Катионы алюминия этих трех типов L-центров реализуют координационное число 6 за счет присоединения молекул воды.

При смыкании дегидроксилированных пакетов бемита, из-за примесных катионов, дефектов строения и неидеальности смыкания пакетов возможно образование внутриобъемных гидроксилов, т.е. не дегидроксилированных межпакетных гидроксилов бемита, оказавшихся внутри первичного кристалла оксида алюминия при смыкании пакетов. Этим гидроксилам соответствует полоса поглощения ~3360 $см^{-1}$ в ИК-спектре свежеобразовавшегося оксида алюминия. Эти закапсулированные внутри объема гидроксилы, протоны которых обладают известной подвижностью и являются, по-видимому, теми «погребенными» протонами, о которых сообщал Егоров [56]. Температура (450-500°С), при которой удаляются межслоевые гидроксилы, связанные сильной Н-связью, недостаточна для быстрого и полного перехода катионов Al^{3+} из слоев А в соседние слои В. Таким образом,

низкотемпературный оксид алюминия характеризуется следующими особенностями строения: его анионная подрешетка не является плотноупакованной из-за присутствия микротрещин и внутриобъемных гидроксилов. Катионная подрешетка свежеобразовавшегося оксида алюминия не обладает дальним порядком. В несомкнувшихся частях пакетов бемита не происходит перераспределение катионов. В сомкнувшихся частях пакетов бемита начинается перестройка катионной подрешетки. В этих областях первичного кристалла катионы Al^{3+} могут занимать октаэдрические позиции в слоях А (регулярно) и слоях В (хаотично) и тетраэдрические позиции, расположенные между слоями А и В (хаотично). На рис. 29 приведено одно из возможных состояний алюмокислородной системы, соответствующее свежеобразовавшемуся оксиду алюминия.

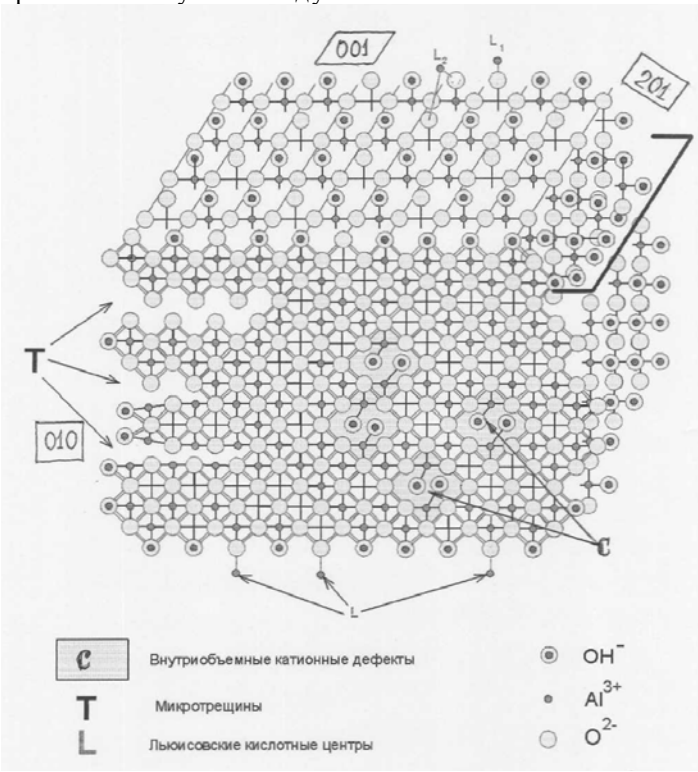


Рис. 29. Модель строения первичного кристалла γ-Al_2O_3, полученного термообработкой бемита при 500 °С. Сечение плоскостью (010) и грани (001) и (201). Структурные обозначения аналогичны рис. 25.

Первичный кристалл γ-Al_2O_3 характеризуется следующими особенностями: анионная подрешетка не является плотноупакованной. Основными причинами нарушения плотности упаковки служат вкрапления внутриобъемных гидроксилов (остатки недоразрушенной гидроокиси-предшественника) и трещины. Катионная структура определяется как промежуточное состояние между катионными подрешетками гидроксида-предшественника (в данном случае бемита) и корунда. Однако модификации оксида алюминия, переходные между бемитом и корундом, представляют собой многофакторные динамические системы. Увеличение температуры и/или времени прокаливания приводит к существенному, а часто необратимому изменению параметров этой системы. В связи с этим невозможно построить однозначную модель низкотемпературного оксида алюминия, точно отвечающую состоянию алюмокислородной системы в какой-либо момент существования низкотемпературной модификации оксида алюминия.

Свежеобразовавшийся оксид алюминия (рис. 29) претерпевает при термовоздействии следующие изменения. Внутриобъемные гидроксилы (рис. 29, фрагмент С) депротонизируются с выделением водорода. В результате этого в плотнейшей анионной упаковке возникает дефицит катионов, т.е. дефекты анионной подрешетки превращаются в дефекты катионной подрешетки.

Продолжают смыкаться микротрещины (рис. 29, фрагмент Т). В микротрещинах Т имеют место гидроксильные группы. Для смыкания краев микротрещин требуется более высокая энергия по сравнению со смыканием пакетов бемита. Это объясняется большими размерами микротрещин по сравнению с межпакетными пространствами в бемите. Из этого следует, что увеличение времени прокаливания оказывает на смыкание микропор меньшее влияние, чем увеличение температуры прокаливания.

По мере смыкания микротрещин все новые и новые катионы получают возможность перераспределения по кристаллу. В тех областях кристалла, где смыкание пакетов произошло раньше, катионы имеют больше времени для образования упорядоченной структуры. Таким образом, процесс образования упорядоченной структуры распространяется по кристаллу волнообразно, повторяя процесс смыкания микротрещин. При ~700°С смыкание микропор завершается (см. ниже) и все катионы первичного кристалла получают возможность перераспределения между слоями А и В. Этот момент можно считать началом

образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия. Окончанием этого процесса можно считать тот момент, когда все катионы алюминия будут занимать октаэдрические позиции в слоях А и В, а все тетраэдрические позиции будут вакантны. Процесс уменьшения количества катионов в тетраэдрических вакансиях легко регистрируется по уменьшению интенсивности полосы поглощения 900-700 $см^{-1}$ в ИК-спектрах (рис. 22 в).

Поверхность первичного кристалла при переходе от бемита к оксиду алюминия также претерпевает изменения [174]. На поверхности бемита (рис. 17) присутствуют гидроксильные группы I, II и III типа. На рис. 30 схематически показана грань (001) бемита с гидроксилами $Г_2$ (второго типа).

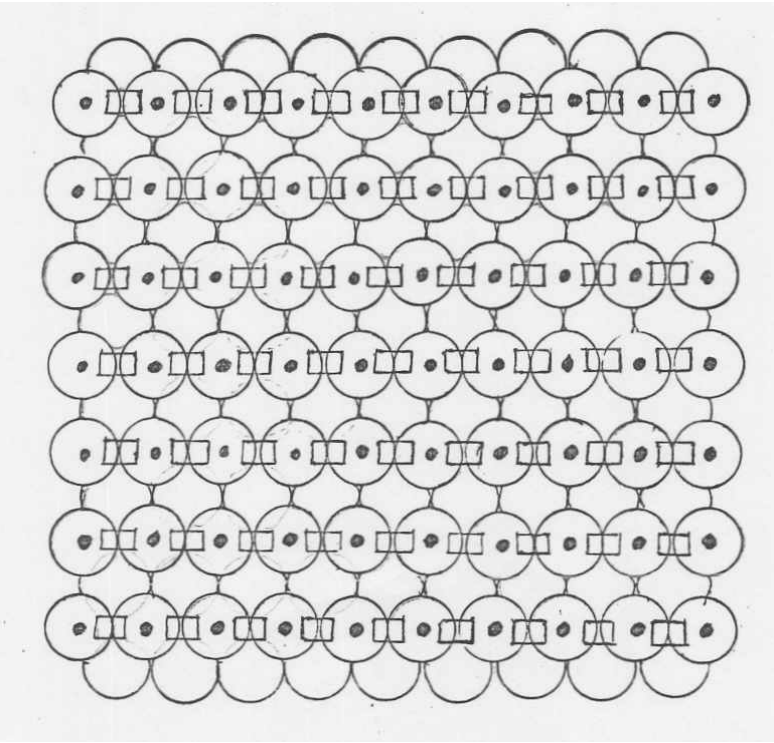


Рис. 30. Схематическое изображение поверхности бёмита (план).

⊙ – гидроксилы ($Г_2$);

o - анионы кислорода;

□ - структурные катионы алюминия, расположены под гидроксильными группами.

В процессе образования γ-Al_2O_3 часть приповерхностных катионов алюминия выходит на поверхность кристалла. В результате этого, часть гидроксильных групп II типа бемита превращается в гидроксилы I типа, обозначим их как Γ_1' (рис. 31). Эти гидроксилы отличаются от «истинных» гидроксилов I типа, расположенных на ребрах и углах первичного кристалла значительно меньшей степенью свободы, что проявляется в меньшей частоте колебаний и, возможно, более сильной связи с решеткой оксида, чем у гидроксилов Γ_1. Кроме того, гидроксилами I типа являются и внерешеточные ионы OH^-, входящие в состав центров L_1 и L_2.

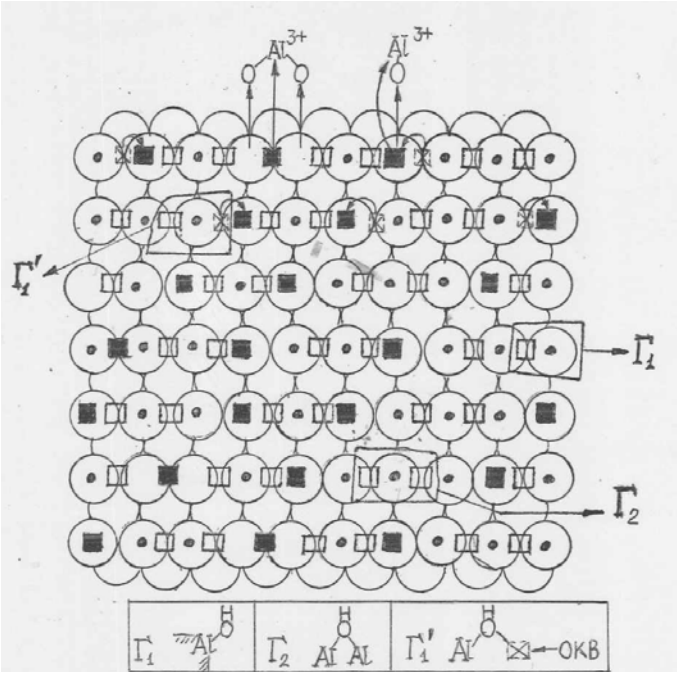


Рис. 31. Схематическое изображение гидроксилированной поверхности оксида алюминия (план). В верхней части схемы стрелками показана миграция катионов Al^{3+}.

⊙ – гидроксилы (Γ_2);

o - анионы кислорода;

□ - структурные катионы алюминия;

■ - поверхностные внерешеточные катионы алюминия или L-центры (расположенные на поверхности в закономерном порядке);

☒ -катионная вакансия.

Таким образом, на полностью гидроксилированной поверхности γ-Al_2O_3 присутствуют три типа L-центров и шесть типов гидроксилов [145, 172]: два типа внерешеточных ионов ОН, входящих в состав центров L_1 и L_2; два типа структурных гидроксилов типа I – $Г_1$ и $Г_1'$; структурные гидроксилы типа II и III – $Г_2$ и $Г_3$. Гидроксилы $Г_1'$, $(OH)L_1$ и $(OH)L_2$ не имеют аналогов в структуре бемита, а $Г_1$,$Г_2$ и $Г_3$ по своему строению и расположению похожи на соответствующие гидроксилы бемита. Однако появление на поверхности кристалла катионов Al^{3+} и изменение структуры, связанное с образованием трехмерной решетки, обладающей большей энергетикой, вместо слоистой двухмерной, приводит к изменению силового поля поверхности. Это, по нашему мнению, вызывает смещение п.п. структурных ОН-групп в более высокочастотную область по сравнению с гидроксилами бемита.

Физико-химические свойства фрагментов поверхности

В таблице 4 представлены активные центры, имеющиеся на поверхности оксида алюминия, свойства этих центров и их спектральная идентификация.

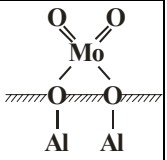
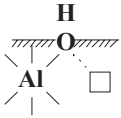
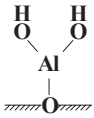
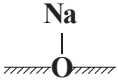
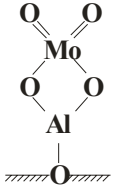
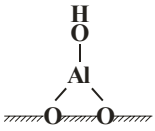
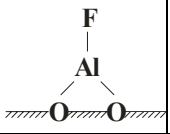
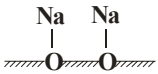
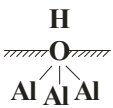
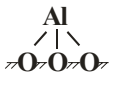
$Г_1$. Гидроксилы анионного типа, основные, принадлежат решетке оксида алюминия, расположены на ребрах и углах первичного кристалла, связаны с одним катионом $Al^{3+}{}_{VI}$ решетки. При температурном дегидроксилировании способны удаляться в виде иона OH^-. Способны к замещению на одно- и двухвалентные анионы. После удаления иона OH^- на поверхности остается L-центр, представляющий собой усеченный октаэдр.

$Г_1'$. Гидроксилы анионного типа, принадлежат решетке оксида алюминия, расположены на гранях (001) и (010), связаны с одним катионом $Al^{3+}{}_{VI}$. При дегидроксилировании способны удаляться в виде иона ОН или выделять атом H^0. Частично способны к замещению на одно- и двухвалентные анионы. После удаления атома водорода на поверхности остается электрон-дефицитный атом кислорода (S-центр).

L_1. Внерешеточные катионы алюминия (L_1-центры), связанные с одним анионом кислорода решетки. Избыточный положительный заряд компенсируется ионами OH^-. Ионы OH^- способны к замещению на одно- и двухвалентные анионы. Внерешеточный катион алюминия способен к замещению на натрий или другие катионы.

L_2. Внерешеточные катионы алюминия (L_2-центры), связанные с двумя анионами кислорода решетки. Избыточный положительный заряд компенсируется ионом OH^-. Ион OH^- способен к замещению на одновалентные анионы.

Таблица 4. Интерпретация полос поглощения ОН-групп и свойства фрагментов поверхности оксида алюминия

Обозначение	Частота колебаний ОН-групп, $см^{-1}$	Структура фрагмента			
		Исходный	После воздействия с:		
			F^-	Na^+	$(MoO_4)^{2-}$
$Г_1$	3780-3800			не изм.	
$Г_1'$	3750-3740			не изм.	то же
L_1	3730-3740				
L_2	3710-3720				изм. частично
$Г_2$	3680-3710		изм. частично	изм. частично	изм. частично
$Г_3$	3560-3580		не изм.		не изм.
L_3	нет		взаимодействует только с электроно-донорными молекулами		
где □ - катионная вакансия					

Катион алюминия способен к замещению на натрий или другие катионы.

Γ_2. Гидроксилы амфотерного типа, принадлежат решетке оксида, расположены на гранях (001) и (010), связаны с двумя катионами Al^{3+}_{VI} решетки. При дегидроксилировании способны выделять атом водорода H^0 или протон H^+. Выделение в виде иона OH^- маловероятно. Способны частично замещаться как на анионы, так и на катионы. Являются очень слабыми В-центрами.

Γ_3. Гидроксилы кислотного типа, принадлежат решетке оксида, расположены на гранях (201), связаны с тремя катионами Al^{3+}_{VI} решетки. При дегидроксилировании способны выделять протон, замещаться на катионы. Являются слабыми В-центрами.

L_3. Внерешеточные катионы алюминия (L_3-центры), связанные с тремя атомами кислорода решетки. Расположены только на гранях (201). L_3-центр гидроксилов не имеет. На нем могут находиться адсорбированные молекулы воды. Количество L_3-центров намного меньше, чем L_1 и L_2-центров.

На рис. 32 приведено схематическое изображение первичного кристалла γ-Al_2O_3, полученного путем термообработки бемита при 500°С; далее при 600-650°С, удаляются внутриобъемные гидроксилы и смыкаются микропоры. Штриховыми линиями показаны направления расположения анионов кислорода и внерешеточных катионов алюминия или L-центров.

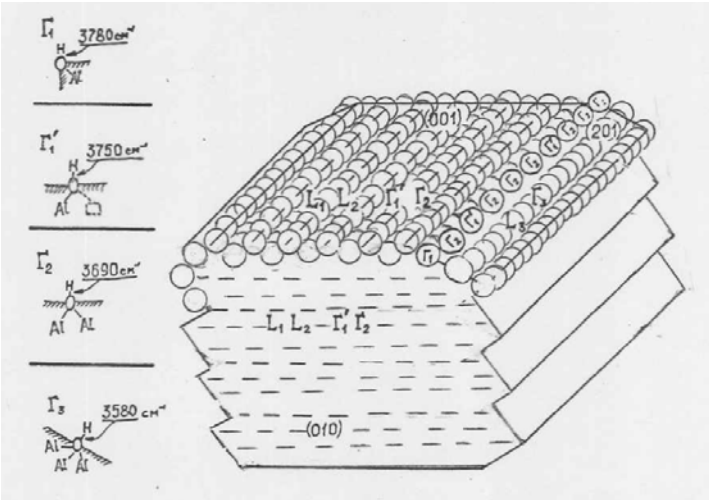


Рис. 32. Схематическое изображение первичного кристалла оксида алюминия, прокаленного при 650…700 °С.

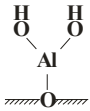
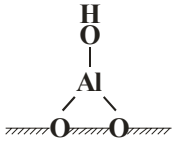
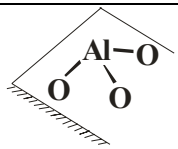
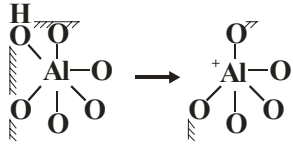
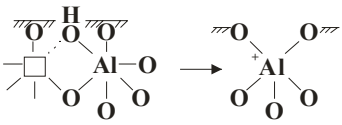
В таблице 5 приведены данные по тестированию кислотных центров на поверхности оксида алюминия.

В нормальный условиях на центрах L_1, L_2 и L_3 адсорбированы молекулы воды. После дегидроксилирования центров L_1 и L_2 частоты колебаний молекулы Ру смещаются в высокочастотную сторону на 5-10 $см^{-1}$. Процесс обратим при гидроксилировании.

L_4-центры – 5-ти координированные структурные катионы Al^{3+} (усеченные октаэдры). Образуются в результате удаления с поверхности гидроксилов $Г_1$, расположены на углах и ребрах кристалла.

L_5-центры – 5-ти координированные структурные катионы Al^{3+} (усеченные октаэдры). Образуются в результате удаления с поверхности гидроксилов $Г_1'$, расположены на гранях (001) и (010).

Таблица 5. Тестирование льюисовских кислотных центров γ-Al_2O_3 молекулой пиридина.

Обозначения	Волновое число, $см^{-1}$	Строение центра
Дегидратированная поверхность		
PyL_1	1610	
PyL_2	1614	
PyL_3	1618	
Дегидроксилированная поверхность		
PyL_4	1622	
PyL_5	1626	

Таким образом, кристалл низкотемпературной модификации оксида алюминия обладает следующими особенностями строения: его анионная подрешетка не является плотноупакованной из-за присутствия внутриобъемных гидроксилов (не удаленные гидроксилы бемита, оставшиеся в объеме первичного кристалла) и микротрещин (микропор), которые представляют собой несомкнувшиеся пакеты бемита. Катионная подрешетка оксида алюминия может быть представлена в виде суперпозиции трех подрешеток:

1) Катионы Al^{3+}, остающиеся в тех же октаэдрических катионных позициях, что и в исходном бемите. Они составляют 2/3 общего числа катионов и расположены регулярно. 2) Катионы Al^{3+}, совершающие переход из октаэдрических позиций слоев А, через тетраэдрические катионные вакансии, в октаэдрические вакансии слоев В. Эти катионы расположены хаотично и составляют 1/3 от общего числа катионов. 3) Катионы Al^{3+}, вышедшие на поверхность первичного кристалла и образовавшие льюисовские кислотные центры – внерешеточные катионы алюминия. Эта подрешетка имеет переменный порядок, количество катионов в ней составляет 1/3 от количества катионов Al^{3+} в приповерхностном слое катионной подрешетки, что, в зависимости от размеров первичного кристалла соответствует 1/100 - 1/1000 от общего числа катионов.

На полностью гидроксилированной поверхности оксида алюминия присутствуют шесть типов гидроксильных групп и три типа внерешеточных катионов алюминия. Гидроксильные группы Γ_1, Γ_1' являются структурными, связаны с одним катионом алюминия решетки и обладают основными свойствами. Внерешеточные ионы OH^-, входящие в состав центров L_1 и L_2 также обладают основными свойствами. Структурные гидроксилы Γ_2 связаны с двумя катионами алюминия решетки и обладают амфотерными свойствами. Структурные гидроксилы Γ_3 связаны с тремя катионами алюминия решетки и обладают кислотными свойствами.

При дегидроксилировании поверхности оксида алюминия происходят следующие изменения: кислотные и амфотерные гидроксилы депротонизируются, основные гидроксилы отщепляются в виде ионов OH^-; в результате ухода с поверхности гидроксилов Γ_1 и Γ_1' обнажаются приповерхностные структурные катионы алюминия (т.е. образуются новые типы льюисовских кислотных центров – L_4 и L_5, представляющие собой пятикоординированные катионы алюминия – усеченные октаэдры).

Рассмотрим кристаллохимические аспекты образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия. Как

следует из экспериментальных данных (рис. 22), высокотемпературные модификации оксида алюминия характеризуются образованием упорядоченной структуры с новыми связями Al_{VI}-O (хорошо разрешенные полосы поглощения 370 и 330 $см^{-1}$), которые исчезают при образовании корунда. Чем же отличается структура высокотемпературных оксидов алюминия от структуры низкотемпературных оксидов и корунда?

Движущей силой процесса перераспределения катионов является локальный дисбаланс электростатических зарядов, т.е. избыток катионов в слоях А. Переход одного катиона из слоя А в слой В уменьшает локальный дисбаланс в данной области катионной подрешетки, в результате чего необходимость и возможность совершения перехода соседними катионами уменьшается. Это приведет к тому, что распределение катионов, остающихся в слоях А будет приближаться к распределению катионов в корунде. С другой стороны, катион, расположившийся в слое В, также будет влиять на размещение в этом слое последующих катионов по тому же корундовому закону (чередование двух заселенных и одной незаселенной октаэдрических вакансий). В результате распределение катионов в слоях А и В близко к регулярному, и близость колебаний Al-O каркаса высокотемпературных оксидов алюминия к полосам поглощения соответствующих колебаний тригидроксидов алюминия (рис. 22) позволяет предположить, что распределение катионов в слоях А и В (сечения (00*l*) катионной подрешетки) соответствует распределению катионов в слоях тригидроксидов алюминия или слое корунда. Однако никакое другое сечение первичного кристалла высокотемпературного оксида алюминия не показывает регулярного расположения катионов.

Основной кристаллохимической особенностью строения кристалла корунда является высокая регулярность распределения катионов по всему объему кристаллов, т.е. «корундовый мотив» распределения катионов – две заселенных октаэдрических вакансии – одна незаселенная – выполняется практически по всем низкоиндексным плоскостям сечения, а не только по (00*l*), как в тригидроксидах алюминия или высокотемпературных оксидах алюминия. Из этого следует, что переход от высокотемпературных оксидов алюминия к корунду заключается в совершенствовании катионной подрешетки за счет перераспределения катионов алюминия под действием высоких температур. Экспоненциальная зависимость скорости образования корунда от температуры, вычисленная нами по результатам [126] подтверждает, что процесс образования структуры корунда требует высокой подвижности катионов.

Существование экзопика (1200°С) на термограмме (рис. 22) при образовании корунда показывает, что алюмокислородная система при образовании корунда достигает энергетического минимума.

Еще одной важной особенностью высокотемпературных оксидов алюминия и корунда является уменьшение количества льюисовских кислотных центров на их поверхности. Максимальное количество L-центров наблюдается при температуре прокаливания 650-700°С (рис. 33) [156, 157]. Дальнейшее их уменьшение при увеличении температуры прокаливания может быть объяснено с точки зрения существования внутриобъемных гидроксилов. Как было показано выше, депротонизация внутриобъемных гидроксилов приводит к появлению в структуре оксида алюминия кристаллохимических избыточных анионов кислорода, что может рассматриваться как дефекты катионной подрешетки. Совершенствование катионной подрешетки оксида алюминия при образовании высокотемпературных оксидов алюминия и корунда приводит к миграции катионов алюминия в объем первичного кристалла, что позволяет создать нормальную кристаллохимическую структуру с учетом этих избыточных анионов – бывших внутриобъемных гидроксилов. Миграция катионов в объем первичного кристалла вызывает миграцию катионов с поверхности первичного кристалла в объем, т.е. противоположную миграции при образовании низкотемпературных оксидов алюминия. В результате этого уменьшается количество L-центров на поверхности высокотемпературных оксидов алюминия и корунда.

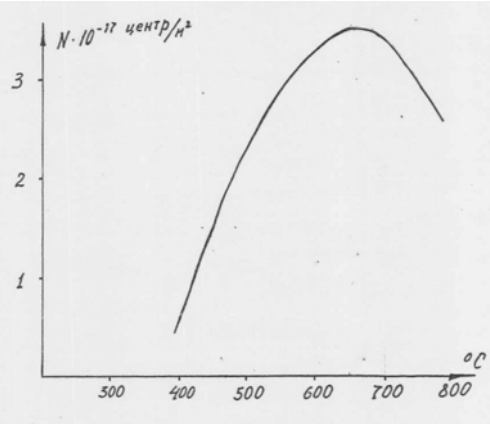


Рис. 33. Изменение концентрация электроноакцепторных (льюисовских) центров на поверхности оксида алюминия (по данным 156, 157).

На рис. 34 в верхней части приведена схема расположения гидроксильных групп, внерешеточных катионов алюминия и катионных вакансий на поверхности γ-Al_2O_3 в плоскости (001). В нижней части рисунка показан верхний слой поверхности оксида алюминия толщиной в один октаэдр, полученный сечением плоскостью перпендикулярной плоскости (001) по направлению X-X (вид в «профиль» - E). На фрагменте I показано замещение внерешеточных катионов Al^{3+}катионами Na^+. Также возможно частичное замещение протонов в амфотерной гидроксильной группе. На фрагменте II показана поверхность после фторирования и схема возникновения сильного бренстедовского кислотного центра аналогичного B-центру на алюмосиликате или цеолите. На фрагменте III показана схема поверхности после взаимодействия с анионами молибдена. Подробно механизм этого взаимодействия будет изложен ниже.

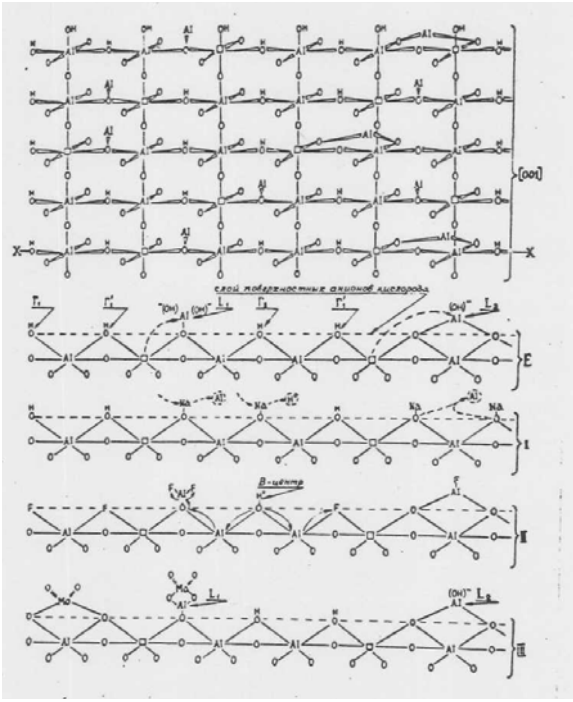


Рис. 34. Гидроксильный покров γ-Al_2O_3 . Плоскость (001)

□ - катионная вакансия;

E – сечение плоскости (001) по X-X;

I – поверхность Na^+/γ-Al_2O_3;

II – поверхность F^-/γ-Al_2O_3;

III – поверхность MoO_4/γ-Al_2O_3.

9. Центры образования молекулярного водорода в оксидных соединениях алюминия

Изучая процесс термовоздействия на структуру гидроксидов алюминия, нами, кроме выделения воды, был обнаружен эффект выделения водорода. Результаты масс-спектральных исследований выделения воды и водорода при термообработке образцов тригидроксида алюминия (гидраргиллита) и для сравнения – гидроксида магния приведены на рис. 35.

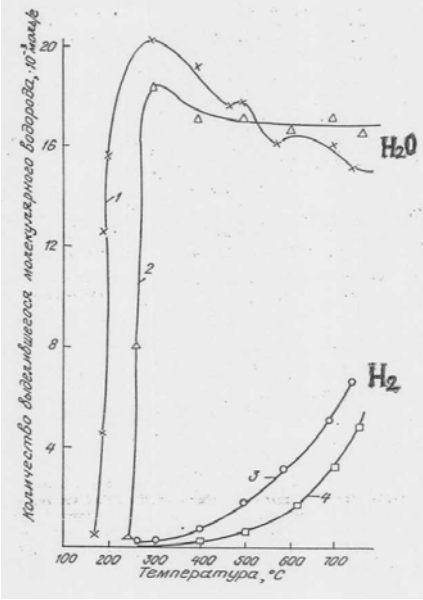


Рис. 35. Выделение воды и молекулярного водорода при термообработке $Al(OH)_3$ (1, 3) и $Mg(OH)_2$ (2, 4).

Как видно, при 300°C выделяется максимальное количество воды и начинается выделение молекулярного водорода. Последующее повышение температуры обработки образцов приводит к уменьшению выделения воды и увеличению выделения водорода. Следовательно, процессы выделения воды и водорода являются конкурирующими. В нашей работе [158] было показано, что выделение молекулярного водорода не связано с выделением молекулярного кислорода, т.е. эти процессы не могут быть объяснены только лишь разложением молекулярно

сорбированной воды. Кроме того, количество сорбированной воды в ряду $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, γ-Al_2O_3 увеличивается [145], а количество выделяющегося водорода уменьшается.

Далее были исследованы модифицированные образцы оксида алюминия. Оксид алюминия модифицировался в достаточно мягких условиях и по данным ИКС и РФА его структура не изменилась. Однако гидроксильный покров поверхности модифицированных образцов γ-Al_2O_3 претерпел существенные изменения (рис. 22). Интерпретация полос поглощения гидроксильных групп в ИК-спектрах гидроксидов и оксидов алюминия представлена на рис.13, 14 и в таблице 4.

В таблице 6 приведены результаты масс-спектральных исследований по выделению водорода из исследуемых образцов [158, 159].

Таблица 6. Выделение молекулярных водорода и кислорода при обработке оксидов алюминия*

№	Выделяется 10^{-5} моль/моль**		Sуд., $м^2/г$	Происхождение образца
	H_2	O_2		
1	17,4	1,1	64	Гидраргиллит 100%-ной фазовой чистоты
2	10,8	0,9	75	Бемит 100%-ной фазовой чистоты
3	4,5	1,3	190	Обр. №1, прокаленный при 550°С 2 ч (γ-Al_2O_3)
4	0,3	1,2	170	Обр. №2, прокаленный при 800°С 5 мин
5	0,3	1,2	165	Обр. №3, повторно прокаленный при 800°С 5 мин
6	14,5	1,6	-	Обр. №2, обработанный натрием (2% Na^+)
7	2,9	0,7	-	Обр. №2, Обработанный фтором (0,8% F^-)

* Перед анализом образцы №№ 3-7 выдерживались в насыщенных парах воды не менее 48 ч для восстановления гидроксильного покрова. Вода удалялась с поверхности всех образцов прогревом 40 мин при 180°С.

** Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ мас.%. Воспроизводимость 7 отн.%.

Резкое изменение выделения водорода с модифицированных образцов γ-Al_2O_3 (рис. 36) подтверждает предположение о том, что источником молекулярного водорода являются гидроксильные группы.

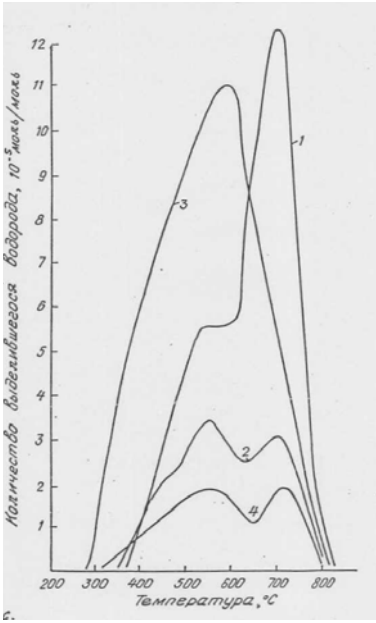
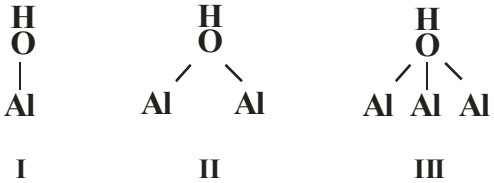


Рис. 36. Выделение молекулярного водорода при термообработке образцов:

1 – бемита;
2 - γ-Al_2O_3;
3 - Na/γ-Al_2O_3;
4 - F/γ-Al_2O_3.

Рассмотрим, какие типы гидроксилов характерны для этих образцов. Выше отмечалось, что в гидроксидах и оксидах алюминия существуют гидроксилы трех типов:



I **II** **III**

Расположение гидроксилов этих типов на поверхности $Al(OH)_3$, бемита и γ-Al_2O_3 представлено на рис. 37. Как видно из рис. 37 а, в $Al(OH)_3$ абсолютное большинство гидроксилов относится к типу II. Это амфотерные гидроксилы, кислород которых принадлежит двум катионам алюминия. Они расположены на гранях (001). На ребрах пакетов расположены

гидроксилы типов I и II. Пакеты связаны между собой водородными связями.

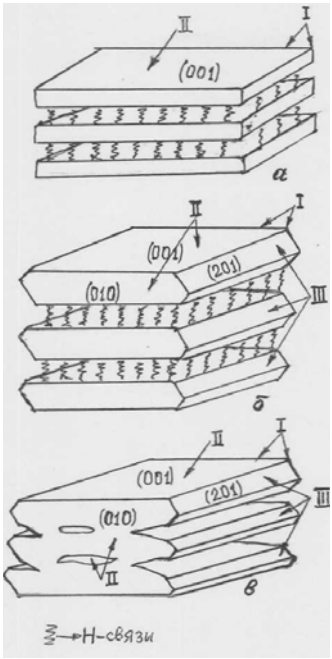


Рис. 37. Места расположения гидроксильных групп трёх типов (I,II, III) на поверхности:

а - $Al(OH)_3$;
б - $Al(OH)$;
в - Al_2O_3.

В бемите присутствуют гидроксилы всех трех типов (см. рис. 37 б) с преобладанием гидроксилов типа II, которые расположены на гранях (001) и (010); существенно меньше основных гидроксилов типа I, расположенных на ребрах и углах пакетов и еще меньше слабокислотных гидроксилов типа III, расположенных на гранях (201). Пакеты бемита, так же как и $Al(OH)_3$, связаны между собой Н-связями. В образовании Н-связей бемита задействованы в основном гидроксилы типа II.

В γ-Al_2O_3 (см. рис. 37 в) за счет выхода части катионов Al^{3+} на поверхность первичного кристалла [145, 146] часть гидроксилов типа II переходит в гидроксилы типа I (Γ_1'), т.е. становятся более основными. Таким образом, в γ-Al_2O_3 преобладают основные гидроксилы типа I (Γ_1 и Γ'_1). По

сравнению с бемитом количество гидроксилов типа II резко уменьшается, а типа III практически не меняется.

Прокаливание γ-Al_2O_3 до 700°C не приводит (по данным ИКС и РФА) к изменению фазового состояния. Однако этот образец характеризуется исчезновением микротрещин, характерных для γ-Al_2O_3 (500°C), т.е. происходит окончательное смыкание пакетов исходного бемита. Поверхность микротрещин покрыта гидроксилами типа II. В γ-Al_2O_3 (500°C) микротрещины составляют до 50% удельной поверхности образца [146]. На внешней поверхности кристалла γ-Al_2O_3 (700°C) гидроксилов типа II мало, т.к. они в основном ранее располагались в микротрещинах. Таким образом, в γ-Al_2O_3 (700°C) количество гидроксилов типа II сильно уменьшается по сравнению с γ-Al_2O_3 (500°C). Количество же гидроксилов типов I и III остается практически неизменным. Сравнение этих результатов с выделением водорода при термообработке показывает, что количество выделяющегося водорода хорошо коррелирует с количеством гидроксилов типа II. Следовательно, можно предположить, что именно они являются основным источником образования водорода в алюмокислородных соединениях.

При термообработке гидроксилов и оксидов алюминия происходят следующие процессы: образование воды, молекулярного водорода и трансформация структуры. Для образования воды необходимы основные гидроксилы, выделяющиеся с поверхности в виде иона OH^-, и кислотные гидроксилы, отщепляющие протон. Поведение амфотерных гидроксилов в процессе образования воды (выделение в виде OH^- или отщепление протона) определяется не ими, а взаимодействующими с ними ионами: H^+ или OH^- соответственно.

Рассмотрим процессы образования воды и молекулярного водорода на примере терморазложения бемита. Гидроксильный покров бемита (см. рис. 37) состоит из амфотерных гидроксилов типа II, большая часть которых расположена между слоями бемита и связана водородными связями, а остальные расположены на гранях (001) и (010) первичного кристалла. Существенно меньше основных гидроксилов типа I, которые расположены на ребрах и углах первичного кристалла. Наиболее малочисленными гидроксилами бемита являются слабокислотные гидроксилы типа III, расположенные на гранях (201) первичного кристалла. Соотношение между количеством гидроксилов типов I, II и III определяется формой и размерами первичных кристаллов.

Логично предположить, что процесс образования воды связан с подвижностью протона и начинается с его отрыва от кислотного гидроксила и атаки этим протоном основного гидроксила. Так как слабокислотные гидроксилы $Г_3$ расположены на гранях (201), то возможно, что в первую очередь они будут вступать во взаимодействие с соседними основными гидроксилами $Г_1$. Межслоевые гидроксилы $Г_2$ отличаются от поверхностных гидроксилов $Г_2$ тем, что они связаны водородной связью, которая вносит возмущения в связь О-Н, т.е. облегчает образование воды. Любые нарушения идеальности строения бемита (примесные катионы, дефекты, дислокации и т.д.) резко затрудняют процесс образования воды. Эти же нарушения идеальности приводят к нарушению водородных связей. Следовательно, в реальном кристалле бемита могут присутствовать межслоевые гидроксилы $Г_2$, не связанные водородными связями с другими гидроксилами. По-видимому, эти гидроксилы в условиях термообработки будут распадаться или по гомолитическому, или по гетеролитическому механизму с образованием водорода.

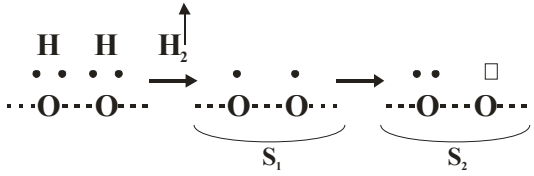
Способность гидроксила отщеплять протон, выделять атом водорода или выделяться в виде иона OH^- будет определяться энергией взаимодействия протона с атомом кислорода. Это позволяет объяснить изменение выделения водорода после модифицирования оксида алюминия.

Фторирование поверхности оксида алюминия приводит к замещению основных гидроксилов на анионы F^- [145, 158, 159]. В ИК-спектрах адсорбированного пиридина наблюдаются полосы поглощения РуВ, отсутствующие у немодифицированного оксида алюминия [145, 160-162]. Из этого следует, что смещение электронной плотности, вызванное замещением части основных гидроксилов на более электроотрицательные анионы F^- приводит к увеличению протонодонорной способности гидроксилов $Г_3$ и $Г_2$. Другими словами, в этих гидроксилах уменьшается энергия связи О-Н, что приводит к облегчению отщепления протона и последующего образования воды, что приводит к уменьшению выделения водорода. С другой стороны, замещение части основных ОН-групп на анионы F^- и усиление кислотности амфотерных и слабокислотных ОН-групп приводит к уменьшению дисбаланса между числом основных и кислотных ОН-групп, т.е. облегчает процесс образования воды, альтернативный процессу образования водорода.

Обработка поверхности оксида алюминия катионами Na^+ приводит к замещению протонов слабокислотных гидроксилов $Г_3$ и частично $Г_2$ [145, 162] на катионы Na^+, что приводит к

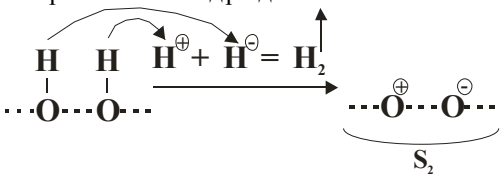
уменьшению выделения воды и соответственно к увеличению выделения молекулярного водорода.

Таким образом, причиной образования молекулярного водорода в алюмооксидных соединениях является присутствие в их структуре прочносвязанных амфотерных гидроксилов $Г_2$, что в условиях недостатка протонов приводит к гомолитическому распаду части этих гидроксильных групп с образование атома водорода. На поверхности остается атом кислорода решетки с недостатком одного или пары электронов



(11)

Возможно образование молекулярного водорода и при гетеролитическом распаде гидроксильных групп – с образованием протона и гидрид-иона.



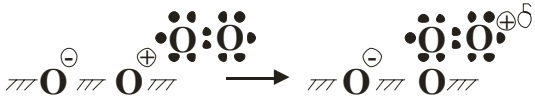
(12)

Результат получается один и тот же независимо от механизма распада гидроксила. Однако в [152, 163] отмечается, что гетеролитический процесс является более предпочтительным.

Эти электрон-дефицитные атомы кислорода будут являться очень сильными электроноакцепторными центрами – S-центрами. Взаимодействие этих центров с любыми молекулами, имеющими свободную пару электронов (O_2, N_2, NH_3, H_2O, CO, CO_2 и т.п.), за счет обобществления свободной пары электронов и вызванного этим смещения электронной плотности в адсорбированной молекуле будет приводить к образованию прочносвязанных поверхностных структур, также являющихся электроноакцепторными (кислотными) центрами, т.е. к изменению физико-химических свойств поверхности твердого тела.

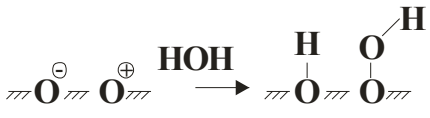
В работе [24] наблюдались прочносвязанные с поверхностью молекулы CO_2, кислорода [164] и аммиака [45]. Энергия связи этих прочносвязанных структур в 5-8 раз

превышала энергию связи данных молекул с координационно-ненасыщенными катионами алюминия (льюисовскими кислотными центрами). Мы считаем, что в этих случаях регистрировалось взаимодействие молекул адсорбата с S-центрами. Взаимодействие с кислородом происходит по схеме:



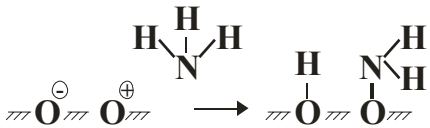
(13)

При взаимодействии молекулы воды с S-центрами образуется перекисный мостик и восстанавливается гидроксил по схеме:



(14)

Аммиак взаимодействует с S-центрами по схеме:

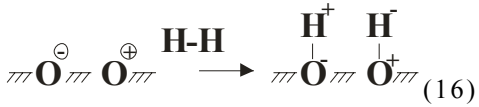


(15)

Диссоциация аммиака на поверхности дегидроксилированного оксида алюминия наблюдалась во многих работах, например, [1, 164-166], было обнаружено, что большая часть молекул аммиака координационно связана с поверхностью. Меньшая часть молекул аммиака (меньше 10%) диссоциирует с образованием NH_2^- или NH^{2-}. Эти результаты являются подтверждением нашей схемы 12 и что количество S-центров не очень большое.

Пери [43], изучая адсорбцию CO_2 на оксиде алюминия, обнаружил большую прочность связи этой молекулы с активными центрами поверхности. Эти центры он назвал α-центрами. Концентрация таких центров для прокаленного при 800°С оксида алюминия составляла $5 \cdot 10^{12}$ центров на 1 см^2. Эта концентрация растет с повышением степени дегидроксилирования поверхности. Сделан вывод, что эти центы отличны от центров Льюиса и могут представлять собой напряженные мостики Al–O–Al или $Al^+O^{2-}Al^+$, возникающие при удалении с поверхности гидроксильных групп. Сейчас нет сомнений, что этими центрами адсорбции CO_2 являются S-центры дегидроксилированного оксида алюминия.

При взаимодействии с молекулярным водородом при 250-300°С происходит восстановление исходных ОН-групп по гетеролитическому механизму:



(16)

При термообработке бемита выделяется на порядок больше водорода, чем при термообработке свежеобразовавшегося оксида алюминия. Это позволяет предположить, что образование молекулярного водорода при терморазложении бемита происходит за счет распада межслоевых гидроксилов, составляющих основную часть гидроксилов бемита. Из этого следует, что значительное число S-центров располагается не на поверхности первичного кристалла, а в его объеме, в местах смыкания дегидроксилированных слоев бемита. Обмен электронами между S-центрами и анионами кислорода будет приводить к перемещению S-центра по объему первичного кристалла, что напоминает дырочную проводимость в полупроводниках. Из энергетических соображений следует, что подобная миграция будет направлена к поверхности кристалла. Таким образом, образование новых S-центров на поверхности оксида алюминия может быть не связано напрямую с количеством выделившегося водорода.

Следовательно, можно утверждать, что предлагаемые электрон-дефицитные атомы кислорода идентичны S-центрам, зарегистрированным в [167, 168], где кроме оксидных соединений алюминия, S-центры были зарегистрированы и на других оксидных соединениях (оксиды Mg, Ti, Zn, цеолиты, алюмосиликаты и др.). Значит выделение водорода характерно не только для соединений алюминия. Проведенное исследование гидроксида магния подтвердило это предположение (см. рис. 35).

Таким образом, процесс образования молекулярного водорода оказывает существенное влияния на физико-химические свойства поверхности, что необходимо учитывать при приготовлении катализаторов, адсорбентов и носителей, регулировании их кислотных свойств и прогнозировании этих свойств.

10. Формирование пористой структуры оксида алюминия. Макромодель оксида алюминия.

При использовании оксида алюминия как носителя катализаторов гидрогенизационных процессов, кроме физико-химических свойств его поверхности, необходимо знать и текстурные характеристики Al_2O_3 [146, 175]. Обычно текстура оксида алюминия описывается интегральными показателями – удельная поверхность (Sуд.), общий объем пор (Vобщ.) и средний радиус пор (Rср.). Эти показатели являются усредненными и не отражают природы изменений, происходящих с пористой структурой при обработке. Для более глубокого понимания природы пористой структуры оксида алюминия, необходимо рассмотреть дифференциальные характеристики распределения объемов пор по радиусам. Мы считаем, что наиболее удачным является представление этих результатов в виде абсолютных величин объемов пор, заключенных в каком-либо интервале радиусов пор.

Для измерения распределения пор по их радиусам был использован метод низкотемпературной адсорбции азота. Исследовался интервал радиусов пор 10-100 Å. Опираясь на накопленный опыт по изучению пористой структуры Al_2O_3 считаем, что для понимания характера изменения пористой структуры Al_2O_3 достаточно выделить три интервала радиусов пор: 10-20 Å, 20-50 Å и 50-100 Å.

В первый интервал входят микропоры, во второй – микро и мезо или переходные поры, в третий – только мезопоры. Дифференциация на более узкие интервалы не имеет смысла, поскольку внутри каждого выбранного нами выше интервала, происходит одинаковое (единообразное) изменение всех пор, входящих в данный интервал.

Для исследования влияния времени термообработки на текстуру оксида алюминия (марки А-64), были приготовлены образцы, полученные прокаливанием исходного бемита при 500, 600, 700 и 800°С, которые были названы γ- 500, γ-600, γ-700 и γ-800, соответственно. Каждый образец прокаливался при своей температуре (500, 600, 700, 800) в течение 2, 4, 6 и 8 часов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что прокаливание Al_2O_3 проводит к линейному пропорциональному уменьшению как общего объема пор, так и объемов пор в выделенных интервалах. Чем больше время прокаливания, тем меньше объем пор.

Для примера рассмотрим изменение объемов пор для образца γ-600. Из рис. 38 следует, что все три типа пор практически симбатно уменьшают свой объем при увеличении времени прокаливания до 8 часов примерно на 70%.

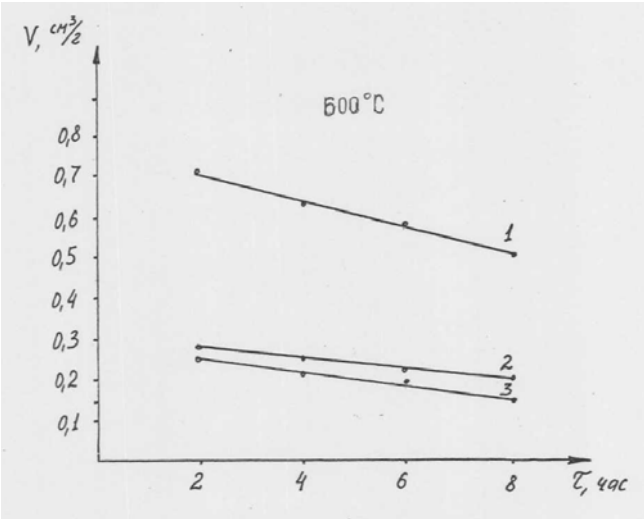


Рис. 38. Влияние времени термообработка при 600 °С на пористую структуру оксида алюминия.

1 – изменение общего объёма пор;
2 – изменение объёма пор с радиусами 50-100 Å;
3 – изменение объёма пор с радиусами 20-50 Å.

Для исследования влияния температуры термообработки на текстуру образующегося оксида алюминия, были исследованы образцы, полученные последовательным прокаливанием алюмокислородной системы при 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С. Интегральные характеристики данных образцов (рис. 39, кр. 1-3) не позволяют сделать какого-либо вывода о механизме изменения пористой структуры. Рассмотрим дифференциальные характеристики изменения объемов пор по радиусам (кр. 4-6). Поры до 20 Å (кр. 6) монотонно уменьшаются в объеме и исчезают при 700°С. Поры с радиусом 20-50 Å (кр. 5) также уменьшаются в объеме. Эта кривая имеет точку излома при 700°С. Поры с радиусом 50-100 Å (кр. 4) увеличиваются в объеме вплоть до 900°С, затем их объем уменьшается. Различное поведение этих трех видов пор объясняет неоднозначность изменения интегральных показателей пористой структуры.

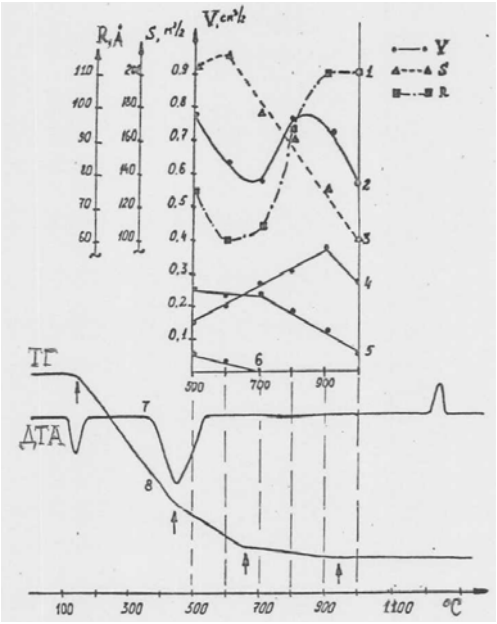


Рис. 39. Влияние температуры прокаливания на пористую структуру оксида алюминия.

1 – Изменение среднего радиуса пор;
2 – Изменение общего объёма пор;
3 – Изменение удельной поверхности.
Изменение дифференциального объёма пор в интервалах радиусов пор 50-100 Å (4), 20-50 Å (5) и 10-20 Å (6). Кривые ДТА (7) и ТГ (8) терморазложения бемита.

Можно предположить, что разное поведение пор объясняется их размерами. Однако результаты исследования оксида алюминия А-15 промышленного производства опровергает это предположение. Образец А-15 имеет явно выраженные поры при 20-25 Å (дублет) и около 70 Å (рис. 40). При прокаливании этого образца от 500 до 700°С пористая структура претерпевает следующие изменения: поры с радиусом около 20 Å уменьшаются в количестве, практически без изменения радиуса; поры с радиусом 25 Å и 70 Å ведут себя симбатно, увеличивая свой радиус при неизменной интенсивности пиков. Таким образом, в узком интервале радиусов пор 20-25 Å существует два типа пор, изменяющихся при термовоздействии по разным механизмам. Это может быть объяснено лишь различной природой этих пор.

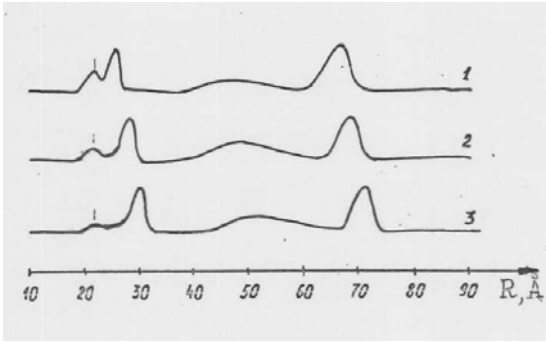


Рис. 40. Программы оксида алюминия промышленного производства А-15, прокалённого при:

1 – 500 ºС;
2 – 650 ºС;
3 – 750 ºС.

Рассмотрим данные термогравиметрического анализа. На кривой ТГ терморазложения бемита (рис. 39, кр. 8) имеется четыре точки излома – при 140, 500, 700 и 900°С. На кривой ДТА (кр. 7) в данном интервале температур имеется только два пика – при 140 и при ~500°С (выделение молекулярно сорбированной воды и выделение воды, образовавшейся при разложении бемита, соответственно). Отсутствие термоэффектов при 700 и 900°С указывает на отсутствие фазовых переходов при этих температурах. Однако при 700°С происходит исчезновение пор с радиусом до 20 Å, а на кривой изменения радиусов пор 20-50Å имеется точка излома (рис. 39, кр. 5, 6). Для пор с радиусом 50-100 Å при 900°С наблюдается точка экстремума (кр. 4). Как отмечалось выше, используя экспериментальные данные работы [126] мы рассчитали, что минимальная температура начала образования корунда равна 900°С. Сопоставляя все эти результаты, можно сделать вывод, что точки излома при 700°С на кривых 5, 6, 8 (рис. 39) соответствуют исчезновению пор малого радиуса, а точки перегиба при 900°С (кр.4,8) соответствуют уплотнению вторичной структуры, сопутствующей образованию корунда. Увеличение же объема пор 50-100 Å при температуре 500-900°С объясняется тем, что при этих температурах происходит смыкание микротрещин в первичных кристаллах. Уменьшение линейных размеров первичных кристаллов за счет уплотнения их структуры приводит к увеличению пространства между ними, т.е. к увеличению размеров вторичных пор (рис. 39, кр. 4).

Таким образом, точки излома при 700 и 900°С на кривой ТГ терморазложения бемита (рис. 39, кр. 8) могут быть объяснены необратимыми изменениями пористой структуры оксида алюминия, происходящими при этих температурах.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в оксиде алюминия существуют поры различной природы.

Интересно сравнить результаты порометрических исследований с данными по так называемой «химической активности» оксида алюминия, которая определяется степенью растворимости оксида алюминия в щелочном растворе. У свежеобразовавшегося γ-Al_2O_3 она колеблется от 50 до 65%. Оксид алюминия, прокаленный при 700°С имеет химическую активность на уровне 12-15%. Скорее всего, уменьшение химической активности связано с исчезновением микропор при 700°С.

Из нашей модели формирования оксида алюминия следует, что микропоры представляют собой клиновидное пространство между несомкнувшимися пакетами бемита. По аналогии со строением дисперсного кремнезема [169], назовем края первичного кристалла оксида алюминия, прокаленного ниже 700°С, периферийными структурами. Строение периферийных структур отличается от строения объема кристалла. В процессе пептизации оксида алюминия вначале, так же как и в случае кремнезема [169], происходит растворение периферийных структур, а затем более медленное растворение объема кристалла. Чем ниже температура обработки оксида алюминия, тем больше он содержит периферийных структур (тем больше микропор), тем большая растворимость и тем большая «химическая активность» оксида алюминия.

В разделе 5 отмечалось, что синтез бемита происходит по тому же механизму, что и тригидроксида. После формирования первичного кристалла бемита, по аналогии с тригидроксидом, происходит образование ассоциатов или вторичных кристаллов из первичных кристаллов. Для определения текстурных характеристик нашего образца бемита, предварительно проводилось его обезвоживание при 180-200°С (температура, когда еще не происходит разрушения структуры, в том числе и межслоевых Н-связей), а затем производилась адсорбция азота. Характеристики такого образца были следующие: Sуд. = 75 $м^2/г$, Vпор = 0,48 $см^3/г$ (рис. 41, А). Считаем, что эти величины своим происхождением обязаны пространствам, заключенным между первичными кристаллами, образовавшими вторичный кристалл (см. рис. 18 д).

В процессе повышения температуры прокаливания бемита до 500-550°С и его перехода в γ-Al_2O_3 по механизму,

описанному в разделе 7, был получен образец с параметрами: Sуд. = 190 $м^2/г$ и Vпор = 0,52 $см^3/г$ (рис. 41, Б). После прокаливания оксида алюминия при 700°С, удельная поверхность имела величину 110 $м^2/г$, а объем пор – 0,48 $см^3/г$ (рис. 41, В).

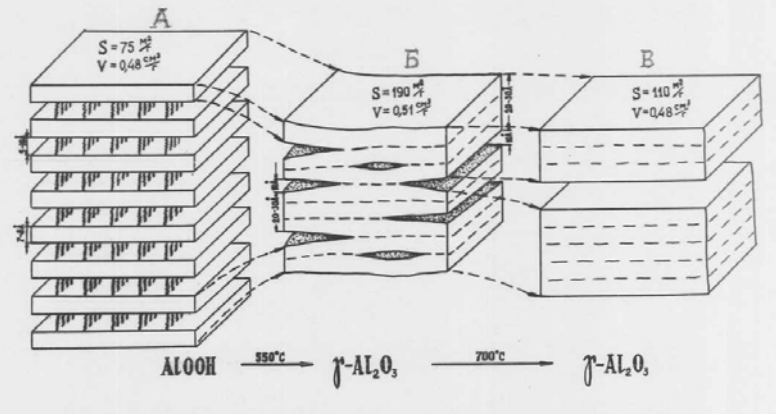


Рис. 41. Изменение текстурных характеристик бемита при его переходе к низко- и высокотемпературному γ-Al_2O_3.

Из приведенных цифр и рис. 41 следует, что большое изменение величины удельной поверхности связано с ликвидацией щелевидных микропор.

В процессе термообработки бемита происходит трансформация его первичных кристаллов в первичные кристаллы оксида алюминия. Вторичные кристаллы бемита при этом разрушаются.

Выше было показано, что первичный кристалл оксида алюминия соответствует первичному кристаллу бемита (рис. 16а), а структура его соответствует закономерно трансформированной структуре бемита. Образование вторичного кристалла оксида алюминия происходит за счет связывания между собой образовавшихся первичных кристаллов Al_2O_3, и этот процесс происходит при дегидроксилировании их поверхности, в результате чего между ними образуются связи Al–O–Al. Идеальная поверхность дегидроксилированных граней (001) и (010) у оксидов алюминия (рис.32,42) представляет собой ряды из анионов кислорода и катионов алюминия. Направление этих рядов на гранях (001) и (010) перпендикулярно (рис. 42а), что обусловлено строением первичного кристалла исходного бемита (рис. 16, 17, 24).

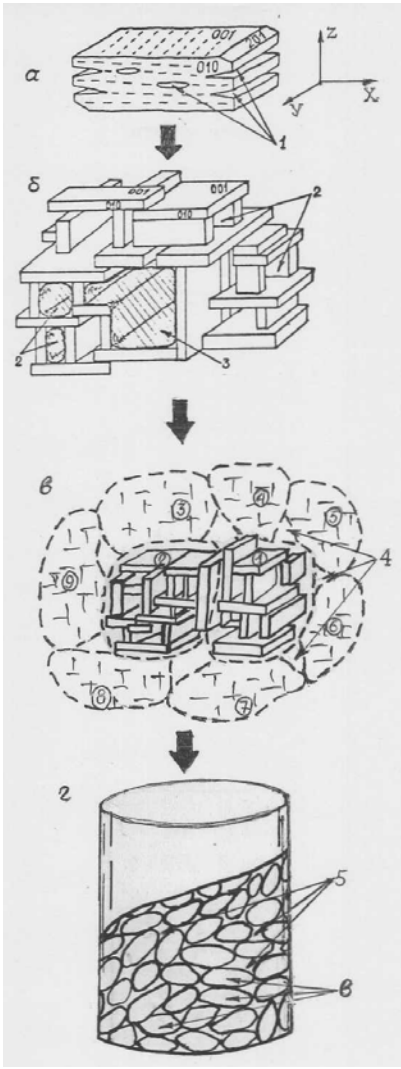


Рис. 42. Макромодель строения оксида алюминия.

а) первичный кристалл оксида алюминия; пунктирными линиями обозначены направления расположения анионов кислорода и внерешеточных катионов алюминия; микропоры (фрагменты 1);

б) вторичный кристалл и мезопоры (фрагменты 2, 3);

в) третичный кристалл и макропоры (фрагмент 4);

г) гранула Al_2O_3 и супермакропоры (фрагмент 5), в – третичные кристаллы.

В реальных условиях однородность поверхности Al_2O_3 нарушается присутствием внерешеточных катионов алюминия. В результате этого первичные кристаллы Al_2O_3 будут образовывать связи Al–O–Al не по всей плоскости контакта между ними, а лишь в определенных точках. Увеличение температуры прокаливания приводит к дальнейшему дегидроксилированию поверхности, что способствует образованию новых связей Al–O–Al в плоскости контакта первичных кристаллов Al_2O_3, что приводит к упрочнению вторичных кристаллов.

В работе [110] было обнаружено, что электронограмма единичного вторичного кристалла оксида алюминия имеет вид точечных рефлексов (рис. 43), что характерно для монокристалла.

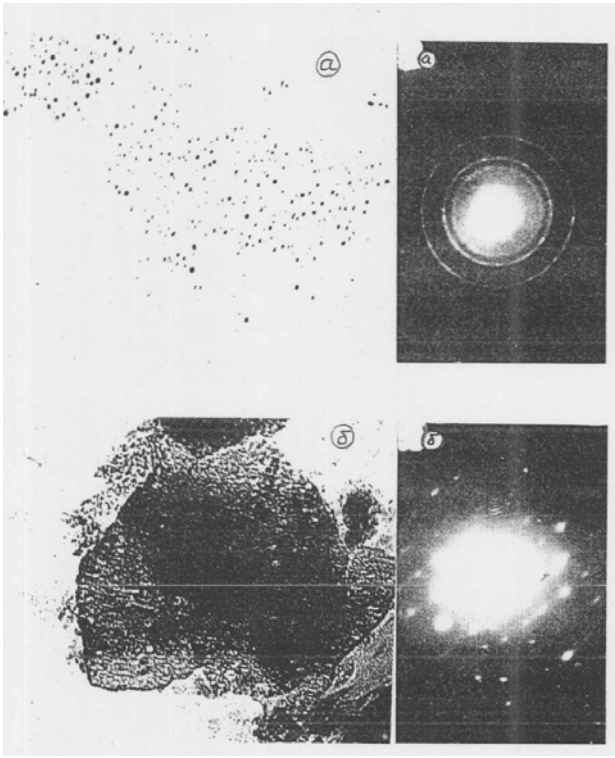


Рис. 43. Электронограммы γ-Al_2O_3 (и соответствующие им текстуры).

а) кольцевая (первичные частицы разобщены);

б) рефлексная (первичные частицы ориентированно упакованы во вторичный кристалл).

Так как γ-Al_2O_3 монокристаллом не является, то его было предложено называть псевдомонокристаллом, без расшифровки этого понятия. Вид точечных рефлексов означает, что первичные кристаллы объединены во вторичный кристалл так, что их одноименные кристаллографические оси параллельны или перпендикулярны между собой [170]. Можно утверждать, что первичные кристаллы оксида алюминия могут объединяться во вторичный кристалл при смыкании одноименными или разноименными гранями. При объединении одноименными гранями – (001) с (001) или (010) с (010) – кристаллографические оси объединяющихся кристаллов параллельны. При объединении по разноименным граням – (001) с (010) – кристаллографические оси перпендикулярны друг другу. Грани (201) не участвуют в создании межкристаллических связей Al–O–Al (рис. 42).

Из нашей макромодели следует, что первичные кристаллы оксида алюминия строго ориентированы в пространстве (параллельны или перпендикулярны друг другу) и жестко скреплены между собой [146]. Таким образом, регистрируемая электронографически анионная структура оксида алюминия, несмотря на промежутки между первичными кристаллами, строго ориентирована в пространстве, т.е. имеет дальний порядок, что и проявляется в виде точечных рефлексов на электронограмме.

Проанализируем макромодель оксида алюминия (рис. 42). Микротрещины, образовавшиеся на краях первичных кристаллов Al_2O_3 при терморазложении бемита, являются первичными микропорами (рис. 42 а, фрагм. 1). На рис. 42 б показана вторичная частица. Из геометрических соображений следует, что количество первичных частиц, образующих мезопору, должно быть не менее четырех (рис. 42 б, фрагм. 2). В зависимости от количества и размеров первичных кристаллов, образующих вторичную пору или мезопору, ее размеры могут меняться в широких пределах (рис. 42 б, фрагм. 3). Из приведенных соображений следует, что вторичные поры представляют собой открытые пересекающиеся каналы – пространства между первичными кристаллами (рис. 42 б, в). Возможность миграции катионов по вторичному кристаллу [124] приводит к сглаживанию углов вторичных пор, т.е. к образованию цилиндрических, эллипсоидальных и более сложных форм пор.

На рис. 42в изображена третичная частица, составленная в данном случае из девяти вторичных частиц. Пространства между вторичными частицами являются макропорами (фрагмент 4). Сформированная гранула состоит из

определенного количества третичных частиц, а пространства между ними являются супермакропорами (рис. 42 г, фрагмент 5).

Сопоставляя данную макромодель текстуры оксида алюминия с приведенными экспериментальными данными можно утверждать, что поры с радиусом до 20 Å являются микротрещинами на краях первичных кристаллов; поры с радиусом свыше 50 Å представляют собой пространства между первичными кристаллами, т.е. вторичные поры; в интервале радиусов пор 20-50 Å могут находиться поры обоих типов. Таким образом, в оксиде алюминия первичные и вторичные поры имеют принципиально разную природу. Столь же различен и механизм их изменения при термообработке.

Рассмотрим кратко существующие ***методы регулирования пористой структуры оксида алюминия.*** Исследование влияния времени термообработки , например, при T = 600 °C, на текстуру оксида алюминия показало (рис. 38), что увеличение времени прокаливания приводит к пропорциональному линейному уменьшению как суммарного объема пор, так и дифференциальных объемов пор в выделенных интервалах. Увеличение времени прокаливания позволяет уменьшить общий объем пор и их средний радиус. При этом происходит пропорциональное уменьшение объемов пор всех радиусов.

Увеличение температуры прокаливания позволяет уменьшить объем пор до 50 Å и увеличить объем пор с радиусом свыше 50 Å. Таким образом, после образования оксида алюминия его поры с радиусом до 50 Å могут быть только уменьшены в объеме, поры с радиусом свыше 50 Å – как уменьшены, так и увеличены.

Например, если нужно увеличить мезопоры Al_2O_3, то необходимо увеличить T прокаливания при минимальном времени термовоздействия. При этом следует иметь в виду, что увеличение температуры прокаливания может привести к необратимым, не всегда желательным изменениям физико-химических свойств оксида алюминия. Для синтеза оксидов алюминия с заданной текстурой решающее значение приобретают вопросы синтеза исходных гидроксидов с необходимыми свойствами [177].

Подводя итоги рассмотрению фазового перехода бемит – корунд и свойств оксидов алюминия как промежуточных форм алюмокислородной системы, можно сделать вывод о том, что все свойства оксида алюминия зависят от свойств гидроксида-предшественника и от степени трансформации

алюмокислородной системы по мере прохождения фазового перехода.

Оксид алюминия является многофакторной полифункциональной системой. Его свойства тесно увязаны друг с другом, и ни одно из них не может быть изменено без изменения других.

11. Краткие выводы по температурным этапам формирования оксида алюминия

В качестве кратких выводов по формированию оксида алюминия было бы целесообразно рассмотреть отдельные фазы превращения алюмокислородной системы, не акцентируя внимания на механизме трансформации, подробно рассмотренном выше. Несмотря на непрерывность действия механизма фазового перехода, состояния алюмокислородного соединения будут рассматриваться в фиксированных точках – через 100°С. Эти состояния нельзя рассматривать как различные формы или модификации оксида алюминия. Эти интервалы в 100°С выбраны исключительно для формального дифференцирования непрерывного процесса.

Свежеобразовавшийся оксид алюминия (400°С)

Терморазложение бемита происходит с заметной скоростью в температурном интервале 450-540°С. Температура максимальной скорости терморазложения бемита зависит от величины кристаллов. Чем больше размер первичных кристаллов, тем выше должна быть температура. Термообработка бемита на воздухе при 400°С приводит к образованию смешанной фазы бемит-оксид алюминия. Образовавшаяся алюмокислородная система существенно ближе к бемиту, чем к оксиду алюминия. От исходного бемита полученная система отличается следующим: она обладает некоторым количеством льюисовских кислотных центров – внерешеточных катионов алюминия; в этой системе начинается образование клиновидных микротрещин, в результате чего несколько увеличивается удельная поверхность. Алюмокислородная система, прокаленная до 500°С, может использоваться в качестве катализатора в процессе Клауса (получение элементарной серы из сероводорода). Длительный срок службы данного катализатора объясняется тем, что в процессе прохождения каталитической реакции все новые и новые порции бемита превращаются в γ-Al_2O_3, т.е. происходит непрерывная подпитка катализатора. С этой же точки зрения понятно, почему невозможно регенерировать отработанный катализатор процесса Клауса.

500°С.

Алюмокислородную систему, образовавшуюся при данной температуре, уже можно характеризовать как оксид алюминия. Однако присутствие в ИК-спектрах этого оксида алюминия полосы поглощения ~3300 $см^{-1}$, характерной для гидроксильных групп бемита, свидетельствует о неполном

разложении бемита. С точки зрения гидроксильного покрова данный оксид алюминия обладает наиболее разнообразным набором гидроксилов. Следует отметить, что количество анионных гидроксилов существенно превышает суммарное количество кислотных катионных и амфотерных гидроксилов. Этот дисбаланс во многом определяет физико-химические и адсорбционные свойства поверхности оксида алюминия.

Алюмокислородная система, полученная при 500°С, обладает максимально развитой микропористостью. Для очистки и осушки газов следует применять именно такой образец оксида алюминия. При 500°С общая кислотность поверхности оксида алюминия близка к максимальной. Оценить вклад в общую кислотность поверхности оксида алюминия льюисовских, бренстедовских и электронодефицитных атомов кислородных центров в настоящее время не представляется возможным. Это должно стать предметом специального исследования.

При использовании данного оксида алюминия в качестве носителя катализаторов происходит адсорбция металлов активных фаз в микропорах, в результате чего активные фазы становятся недоступными для молекул сырья, т.е. неактивными. Ликвидация паразитных микропор в оксиде алюминия – носителе катализаторов – позволило бы уменьшить количество наносимых активных фаз без снижения активности катализаторов.

600°С.

Главной особенностью данного оксида алюминия является минимальное значение общей кислотности поверхности. Из модельных представлений можно предположить, что в данном случае происходит не уменьшение количества кислотных центров на поверхности, а увеличение числа анионных ОН-групп (за счет образования гидроксилов Γ_1' и появления гидроксилов, входящих в состав L-центров). Из ИК-спектра исчезает полоса поглощения ~3300 $см^{-1}$, что свидетельствует об исчезновении внутриобъемных гидроксилов, оставшихся в результате неполного смыкания пакетов бемита. Кроме того, меняется относительная интенсивность полос поглощения остальных гидроксильных групп.

В пористой структуре алюмокислородной системы происходит некоторое уменьшение количества микропор и, за их счет, некоторое увеличение мезопористости.

700°С.

Это состояние алюмокислородной системы наиболее полно соответствует наименованию «оксид алюминия». Термообработка при данной температуре проводит к полному

исчезновению микротрещин, анионная упаковка первичного кристалла приближается к плотнейшей. Количество внерешеточных катионов алюминия максимально, чем, скорее всего, объясняется второй максимум общей кислотности оксида алюминия. С другой стороны, на краях микротрещин располагались гидроксилы I типа. Смыкание микротрещин уменьшает их количество, что также может привести к увеличению общей кислотности.

Меняется и соотношение элементов поверхности: часть центров L_1 переходит в центры L_2, что уменьшает их электроноакцепторную способность и количество внерешеточных ионов OH^-. За счет образования центров L_3, которые располагаются на гранях (201), уменьшается количество кислотных гидроксилов $Г_3$.

800°С.

При этих температурах происходит дальнейшее уплотнение структуры первичных кристаллов, что приводит к некоторому увеличению пространств между первичными кристаллами, т.е. мезопор. Кислотность поверхности уменьшается. Это можно объяснить тем, что на поверхности оксида алюминия уменьшается количество внерешеточных катионов алюминия. После депротонизации внутриобъемных гидроксилов и уплотнения анионной структуры, в объеме оксида алюминия создается недостаток катионов, который восполняется за счет обратной миграции катионов алюминия от поверхности первичного кристалла в его объем.

Количество гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия уменьшается, причем внерешеточные ионы OH^- и кислотные гидроксилы $Г_3$ исчезают практически полностью.

900°С.

Для оксидов алюминия данная температура является критической. С этой температуры начинается процесс образования корунда. Это происходит в первичных кристаллах. Одновременно происходит срастание первичных кристаллов в более крупное образование. Мезопоры при этом уменьшаются и постепенно исчезают. На ИК-спектрах появляются полосы поглощения в области 500-200 $см^{-1}$, не соответствующие ни полосам поглощения предыдущих модификаций, ни последующего корунда. Эти полосы поглощения индивидуальны для каждого оксида алюминия, в зависимости от гидроксида-предшественника. Таким образом, низкотемпературные оксиды алюминия, обладающие нерегулярным строением, сохраняют «память» о строении гидроксида-предшественника. Данные модификации оксида

алюминия сохраняют на поверхности практически только гидроксилы Γ_1.

1000°С и выше.

При этих температурах происходит и ускоряется процесс образования корунда. Скорость его образования экспоненциально зависит от температуры. При этом происходит смыкание вторичных пор с образованием монокристалла. Структура монокристалла совершенствуется по всему объему. На поверхности монокристалла присутствуют практически только анионы кислорода и малое количество гидроксилов Γ_1.

Таким образом, видно, что термовоздействие на алюмокислородную систему приводит к однозначным и необратимым изменениям структуры и свойств оксидов алюминия. Рассмотрим основные этапы трансформации алюмокислородной системы с точки зрения возникновения в алюмокислородной системе напряженности.

При смыкании (сначала неполном) пакетов бемита в объеме первичного кристалла возникает напряженность, связанная с плохой (т.е. отличающейся от 6) координацией катионов алюминия. Эта напряженность компенсируется образованием микротрещин и выходом части катионов алюминия на поверхность первичных кристаллов. Оба эти процесса приводят к образованию дополнительных (по сравнению с бемитом) анионных гидроксилов. В объеме оксида алюминия оказываются «погребенными» межслоевые гидроксилы бемита, что создает дефекты в анионной подрешетке. Дальнейшая термообработка приводит к смыканию микротрещин и депротонизации внутриобъемных гидроксилов с выделением водорода.

После того, как катионы алюминия равномерно распределяются по октаэдрическим катионным вакансиям, напряженность системы резко уменьшается. Начинается обратная миграция катионов алюминия в объем кристалла. Равномерное распределение катионов по структуре не означает их регулярного расположения. Процесс саморегуляции расположения катионов, т.е. процесс образования корунда, связан с уменьшением промежутков между кристаллами и образованием крупного монокристалла.

Все изменения физико-химических свойств поверхности оксида алюминия, его структуры и текстуры имеют в своей основе обратную миграцию катионов алюминия из объема первичного кристалла к его поверхности и обратно. Поверхность оксида алюминия, в данном случае, можно считать некоторым «накопителем», в котором располагаются

избыточные катионы алюминия, не способные занять сразу же то место, которое они должны занимать в корунде. Именно эта способность катионов алюминия к обратной миграции определяет уникальные свойства оксида алюминия.

12. Оксид алюминия как носитель катализаторов гидрогенизационных процессов

Оксид алюминия является крупнотоннажным полупродуктом процесса производства катализаторов. В промышленности оксид алюминия широко применяется как осушитель газов и адсорбент, но в наибольших количествах оксид алюминия используется в качестве носителя катализаторов, прежде всего гидрогенизационных процессов таких как гидроочистка, гидроподготовка сырья, гидрокрекинг и других процессов, проходящих под давлением водорода [175].

Какие же свойства оксида алюминия позволили ему занять столь заметное положение в промышленном производстве катализаторов? Как управлять этими свойствами?

Прежде всего – его дешевизна и доступность. В настоящее время абсолютное большинство катализаторов производится на гранулированном оксиде алюминия. Он получается прокаливанием гранул исходного гидроксида алюминия, получаемом в так называемом «процессе переосаждения», который состоит из стадии растворения алюмосодержащего сырья с последующей очисткой и переосаждением гидроксида алюминия. При растворении в щелочах осаждающими агентами служат кислоты, кислые соли и газы; при растворении в кислотах – аналогичные щелочные агенты. В этом процессе имеется возможность получить гидроксиды алюминия различной модификации и текстуры, в зависимости от pH и температуры раствора. Однако целевым продуктом данного процесса является псевдобемит.

Псевдобемит – гидроксид алюминия, имеющий структуру бемита с малой степенью окристаллизованности. Он обладает развитой поверхностью и высокой когезионной способностью. Псевдобемит хорошо формуется в шнековой машине, тогда как, к примеру, крупнокристаллический тригидроксид алюминия можно спрессовать только под очень высоким давлением, разрушающим его кристаллическую структуру. В процессе переосаждения гидроксидов алюминия образуется много стоков – до 60 тонн воды на тонну готового продукта. В основном эти стоки образуются при отмывке псевдобемита. Таким образом, вопрос о создании бессточной технологии производства оксида алюминия может быть решен следующими путями: создание формовочной машины, способной формовать гранулы из веществ с малой когезионной способностью; утилизация сточных вод; создание принципиально новых катализаторов, не

требующих гранулирования; применение склеивающих агентов, не оказывающих отрицательного влияния на пористую структуру оксида алюминия. В рамках существующей технологии альтернативы псевдобемиту не существует.

Оксид алюминия обладает более высокой способностью к когезии, чем кристаллические гидроксиды алюминия, но существенно меньшей, чем псевдобемит. Оксид алюминия образует достаточно прочные гранулы при прессовании. Это широко используется в лабораторной практике, однако отсутствие высокопроизводительных прессов не позволяет внедрить прессование гранул оксида алюминия в промышленность. Кроме того, при прокаливании псевдобемита образуются химические связи между различными первичными кристаллами образовавшегося оксида. При прессовании оксида алюминия этого не происходит. Таким образом, с физико-химической точки зрения все гидроксиды алюминия равнозначны. С физико-механической точки зрения наиболее предпочтительным гидроксидом-предшественником оксида алюминия является псевдобемит.

Рассмотрим пористую структуру оксида алюминия. Как было показано выше, ее можно подразделить на микро-, мезо- и макропоры. Макро- и мезопоры имеют одинаковую природу, они являются промежутками или полостями между кристаллами оксида алюминия. Микропоры являются микротрещинами на краях первичных кристаллов. Макропоры являются транспортными порами. По ним молекулы сырья проникают в объем гранулы катализатора, в результате чего каталитические процессы могут происходить не только на внешней поверхности гранулы. Макропоры обладают большим суммарным объемом и малой поверхностью. Мезопоры – это основные рабочие поры катализатора. В них происходит подавляющее большинство каталитических актов. Мезопоры обладают достаточно большими объемами и поверхностями. Микропоры являются паразитными образованиями. Металлы активных фаз, попавшие в микропоры, становятся недоступными для молекул сырья, т.е. неактивными.

Катализаторы гидропроцессов могут быть получены двумя основными методами: соосаждения и пропитки. По методу соосаждения соли металлов вводятся в исходный гидроксид алюминия, а затем прокаливаются. Одновременно происходит разложение гидроксида алюминия и солей активных металлов. По методу пропитки соли металлов наносятся на прокаленный гранулированный оксид алюминия. Известно, что при приготовлении катализаторов по методу соосаждения образуется больше неактивных в катализе соединений, чем в

катализаторах, приготовленных по методу пропитки. Рассмотренный механизм образования и смыкания микротрещин позволяет объяснить этот эффект.

Рассмотрим вопрос о возможности образования шпинелей при 500-550°С. Соединениям, неактивным в катализе, часто приписывается шпинельная структура. Температура 500-550°С явно недостаточна для образования истинных шпинелей, т.е. для диффузии катиона алюминия в объем первичного кристалла оксида алюминия. Однако возможно проникновение катиона в объем первичного кристалла не путем диффузии через анионную решетку, а по микротрещинам. Катионы, попавшие а микротрещины, недоступные для молекул сырья, неактивные в катализе, могут быть зарегистрированы рядом физико-химических методов (прежде всего УФ-спектроскопией) как шпинельные структуры. Катионы металлов (Ni, Co, Fe, и др.), взаимодействующие с решеткой оксида алюминия и имеющие тетраэдрическую координация, называют инвертной шпинелью. В работе [178] методом рентгенографии было показано, что шпинельные структуры образуются только на периферии гранулы, что непосредственно вытекает из нашей модели строения первичной частицы оксида алюминия.

При приготовлении катализаторов методом соосаждения, в алюмокислородной системе, в момент образования и развития микротрещин уже присутствуют катионы металлов. При этом, они распределены по всему объему гранулы и способны взаимодействовать с вновь образовавшимися трещинами. В катализаторах, приготовленных методом пропитки, процесс развития и смыкания микротрещин проходит при отсутствии катионов, которые вводятся в готовый оксид алюминия. В результате этого проникновение катионов металлов в микротрещины ограничивается поверхностью гранулы.

Из сказанного можно сделать вывод, что удаление микропор позволило бы уменьшить количество вводимых в катализатор металлов активной фазы без снижения его активности. Ранее было показано, что прокаливание при 700°С приводит к смыканию микротрещин оксида алюминия и все гидрирующие металлы располагаются на доступной поверхности частиц носителя.

Рассмотрим пример термического влияния на текстурные параметры носителя и никель-молибденовых катализаторов, приготовленных на его основе (таблица 7).

Таблица 7. Исследование модельных носителей и катализаторов, приготовленных на их основе.

Обозначения	Темп-ра прокал-ия, °С	Объём пор		Vбенз-Vрт / Vбенз %	Sуд	R, Å	Прочность кг/мм^2	Уд. Вес, г/см3
		по C_6H_6	по Hg					
Н-1	250	0,53	0,36	28,0	130	81	0,81	0,66
АНМ-1	500	0,55	0,42	24,0	180	61	0,82	0,73
Н-2	500	0,69	0,59	14,5	210	66	1,21	0,60
АНМ-2	500	0,53	0,47	11,3	102	103	0,86	0,73
Н-3	700	0,69	0,61	11,5	170	81	0,86	0,58
АНМ-3	500	0,55	0,55	0	94	115	0,79	0,74
Н-4	900	0,69	0,68	1,5	120	115	0,85	0,61
АНМ-4	500	0,50	0,50	0	56	179	0,96	0,78
Н-5	1100	0,44	0,44	0	19	453	1,05	0,83
АНМ-5	500	0,33	0,33	0	9	739	1,28	0,96

Н – носитель алюмооксидный;
АНМ – алюмоникельмолибденовый катализатор.
Носители готовились прокаливанием бемита при указанных температурах.
Катализаторы готовились пропиткой соответствующего носителя раствором, содержащим 12 % MoO_3 и 3 % NiO

Носители катализаторов получались прокаливанием бемита при различных температурах. Из приведенных данных следует, что объем пор, определенный по адсорбции бензола закономерно превышает объем пор, определенный методом ртутной порометрии. Это объясняется тем, что метод ртутной порометрии нечувствителен к порам с радиусом менее 36 Å. Разность между численными значениями объемов пор, вычисленных этими двумя способами, соответствует объему микропор в данных образцах. Видно, что по мере прокаливания бемита абсолютное и относительное количество микропор уменьшается.

Катализаторы, полученные пропиткой носителей, прокаленных при 700, 900 и 1000°С не обладают микропористостью. Это означает, что металлы активной фазы при пропитке носителя полностью блокируют микропоры, сохранившиеся в носителе.

Таким образом, распределение металлов активной фазы по грануле носителя, а следовательно, и свойства катализатора, во многом зависят от свойств носителя – оксида алюминия. Кроме сказанного выше, можно предложить метод химического модифицирования оксида алюминия. При обработке поверхности оесида алюминия терморазложимыми солями алюминия будет образовываться алюмокислородная система, свойства которой будут совпадать со свойствами оксида алюминия, но в которой не будет микопор. При однократной пропитке носителя нитратом алюминия и последующей прокалке микро- и мезопоры покрываются пленкой Al_2O_3, толщина которой увеличивается с концентрацией пропиточного раствора (таблица 8).

Таблица 8. Влияние пропитки нитратом алюминия на пористую структуру носителя

Концентрация пропиточного р-ра, (г/л)	**40**	**200**	**380**
Толщина пленки (Å)	3	15	30
Sуд. ($м^2$/г)	198	134	125
Sуд. Исходного носителя составляла 238 $м^2$/г			

Видно, что при средних концентрациях удельная поверхность уменьшается почти вдвое, что свидетельствует о заполнении микропор модификатором.

Кристаллическая структура модифицированного носителя по данным рентгенофазового анализа не отличается от

структуры γ-Al_2O_3; судя по электронограммам, мозаичное строение (псевдомонокристаллическое) вторичных кристаллов сохраняется.

После многократной пропитки значительная часть мезопор целиком заполняется модификатором и появляется пленка на внешней поверхности вторичных кристаллов, толщина которой достигает 300-400 Å.

12.1. Оксид алюминия с силикатными добавками

Кроме алюминатных добавок нами были исследованы как аморфные силикатные добавки – кремнезоль и кремнегель, так и кристаллические – цеолит Y. В таблице 9 приведены текстурные характеристики образцов Al_2O_3, содержащих 2.5, 5, 10, 20 % масс. силикатных добавок [237, 242].

Таблица 9. Состав и текстурные характеристики носителей.

№		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
%, масс	Al_2O_3	100	97,5	95,0	90,0	80,0	97,5	95,0	90,0	80,0	97,5	95,0	90,0	80,0	-	-	-
	Цеолит HY	-	2,5	5	10	20	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	Золь SiO_2	-	-	-	-	-	2,5	5	10	20	-	-	-	-	-	100	-
	Гель SIO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	5	10	20	-	-	100
Уд. поверх., $м^2/г$ (по азоту)		180	185	210	235	255	180	230	255	200	230	275	280	255	800	135	550
Объём пор, $см^3/г$ (по азоту)		0,55	0,56	0,63	0,67	0,69	0,55	0,58	0,62	0,56	0,57	0,64	0,69	0,63	-	0,37	0,55

Согласно данным рентгенофазового анализа исходный гидроксид алюминия представляет собой псевдобемит (рис. 44, кр. 1). В результате прокаливания на воздухе (500-550°С) происходит образование γ-Al_2O_3 (кр. 2). Введение золя и геля SiO_2 в носитель не изменяет фазового состава носителя. В высушенных (120°С) образцах, содержащих различные количества SiO_2, на дифрактограммах присутствуют только пики псевдобемита, в прокаленных (500-550°С) – пики γ-Al_2O_3 со следами псевдобемита (рис. 44, кр. 3, 4). Добавление к Al_2O_3 цеолита NH_4Y приводит к появлению в прокаленных носителях дифракционных пиков NH_4Y и γ-Al_2O_3 (кр. 6).

В разделе 10 было показано, что первичные поры представляют собой клиновидные микротрещины с d = 10-20 Å. Вторичная пористая структура γ-Al_2O_3 состоит из полостей с поперечником 20-100 Å, которые образуются в результате ориентированного сращивания первичных частиц на стадии осаждения гидроксидов алюминия. На уровне первичной и вторичной пористой структуры закладывается, в основном,

удельная поверхность и более 50% удельного объема пор Al_2O_3. Третичная пористость создается за счет микрополостей, образованных вторичными частицами, и зависит от их размеров. Третичная пористость мало влияет на удельную поверхность носителя, но может существенно увеличить удельный объем пор.

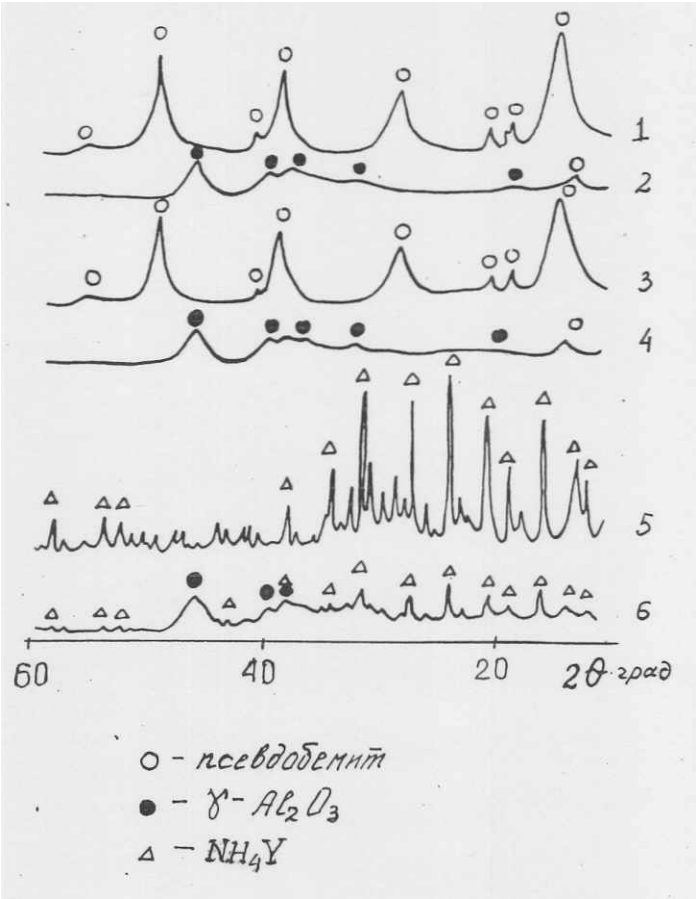


Рис. 44. Дифрактограммы носителей:
1 – псевдобемит;
2 - γ-Al_2O_3;
3 - Al_2O_3 + 20 % золя SiO_2 (суш.);
4 - Al_2O_3 + 20 % золя SiO_2 (прокал.);
5 – NH_4Y;
6 - Al_2O_3 + 20 % золя NH_4Y (прокал.).

В таб. 9 приведены значения удельной поверхности и объемов пор, а на рис. 45 – распределения пор по радиусам, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота для образцов исследуемых носителей. Как видно из таблицы, введение всех трех видов добавок приводит к увеличению удельной поверхности носителя. Наибольший эффект наблюдается при введении 5-10% геля SiO_2. Увеличение содержания золя и геля SiO_2 в Al_2O_3 до 20% приводит к снижению удельной поверхности и общей пористости образца (таб. 9).

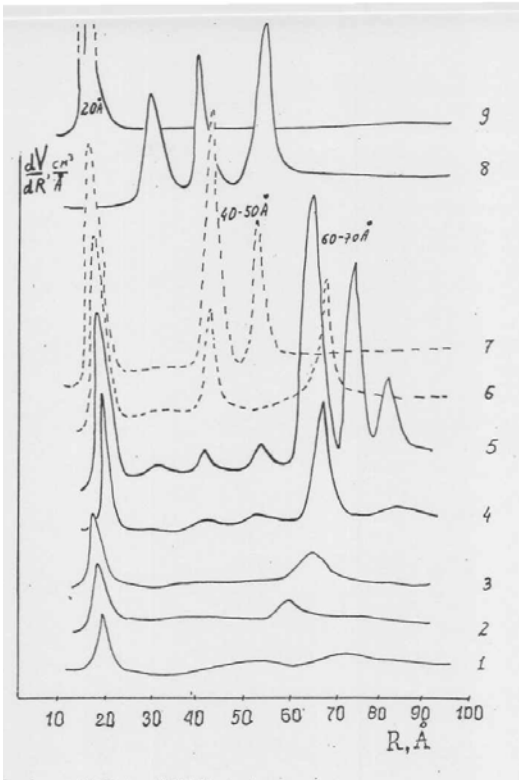


Рис. 45. Распределение объёмов пор по радиусам (метод адсорбции азота) для образцов:

1 - Al_2O_3;
2, 3 - Al_2O_3 + 5 и 10 % НУ;
4, 5 - Al_2O_3 + 5 и 10 % золя SiO_2;
6, 7 - Al_2O_3 + 5 и 10 % геля SiO_2;
8 - золь SiO_2;
9 – гель SiO_2.

Анализ кривых распределения пор по радиусам свидетельствует о том, что введение цеолита практически не изменяет распределение пор в области радиусов до 100 Å (рис. 45, кр. 2, 3). В отличие от цеолита, добавки SiO_2 существенно изменяют пористую структуру носителя в этой области. Введение золя и геля SiO_2 приводит к появлению на кривых распределения пор по радиусам новых максимумов в области 60-70 Å и 40-50 Å соответственно (рис. 45, кр. 4-7). Следует отметить, что в чистом золе SiO_2 (500°C) поры распределены в основном в интервале радиусов 30-50 Å, в геле SiO_2 (500°C) практически все поры имеют радиус 20 Å.

В носителях, содержащих добавки золя SiO_2, в области 30-50 Å фиксируются небольшие максимумы, обусловленные вкладом собственной пористой структуры золя SiO_2 (кр. 4, 5). В носителях, содержащих гель SiO_2 (кр. 6, 7)вклад собственной пористой структуры геля SiO_2 выражается в еще большем увеличением интенсивности максимума при 20 Å.

Получение кривых распределения пор по радиусам методом ртутной порометрии позволяют оценить изменения, происходящие в области макропор с радиусом более 100 Å (рис. 46).

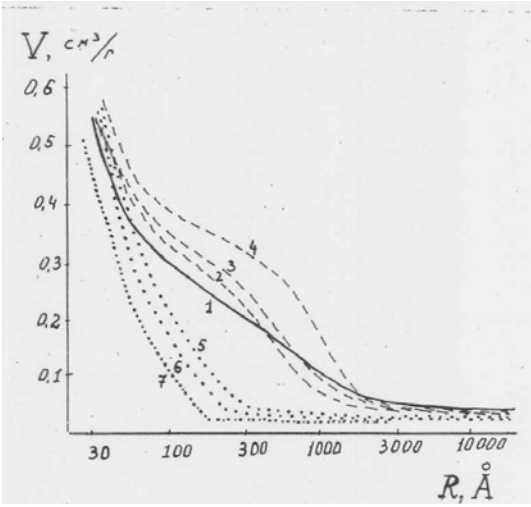


Рис. 46. Распределение объёмов пор по радиусам (метод ртутной порометрии) для образцов:

1 - γ-Al_2O_3;
2, 3, 4 - Al_2O_3 + 5, 10, 20 % НУ;
5, 6, 7 - Al_2O_3 + 5, 10, 20 % золя SiO_2.

Введение цеолита приводит к увеличению доли пор с радиусом 200-500 Å (рис. 46, кр. 2-4). Добавка золя SiO_2, наоборот, уменьшает долю пор с радиусом выше 100 Å (кр. 5-7). Увеличение содержания золя в носителе до 20% приводит к снижению доли пор с радиусом не только более 100 Å, но также и менее 100 Å. Введение геля SiO_2 действует аналогичным образом.

Таким образом, изучение влияния добавок золя SiO_2, геля SiO_2 и цеолита Y на характеристики пористой структуры носителей показало следующее. Добавление золя и геля SiO_2 к бемитному гидроксиду алюминия и последующее прокаливание приводит к получению алюмооксидного носителя с развитой микро- и мезопористой структурой. Макропоры в таком носителе практически отсутствуют. Добавка цеолита, наоборот, приводит к образованию в носителе макропор с радиусом 200-500 Å.

12.2. Термическая стабильность носителей с силикатными добавками

Изучение термической стабильности носителей, представляющих собой Al_2O_3, модифицированный добавками 5-20% золя SiO_2, геля SiO_2 или цеолита Y, проведено методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

На кривой ДТА для исходного оксида алюминия при 1200°С наблюдается интенсивный экзотермический эффект, обусловленный фазовым переходом Al_2O_3 в α-Al_2O_3, представляющим собой конечное состояние Al_2O_3 в результате термообработок при высоких температурах (корунд) (рис. 47, кр. 1).

Введение цеолита практически не изменяет положение экзоэффекта. Добавка золя SiO_2 и увеличение его концентрации приводят к смещению температуры фазового перехода в сторону более высоких температур (кр. 5-7). Введение геля SiO_2 еще больше увеличивает температуру фазового перехода (кр. 8-10). С ростом содержания геля SiO_2 до 20% фазовый переход не фиксируется при повышении температуры вплоть до 1500°С (кр. 10).

Смещение температуры фазового перехода γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ говорит о затруднении перехода в присутствии добавок золя и геля SiO_2, что может быть вызвано сильным химическим взаимодействием SiO_2 с Al_2O_3 и образованием слоя SiO_2 на частицах Al_2O_3. Слой SiO_2 препятствует сращиванию первичных частиц Al_2O_3 и образованию вторичной структуры оксида алюминия.

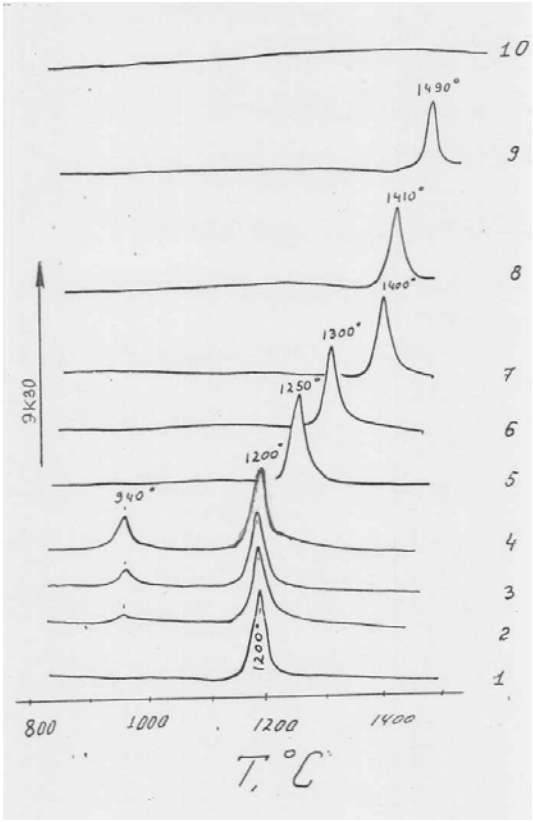


Рис. 47. Кривые ДТА носителей (500-550 °С):
1 - γ-Al_2O_3;
2, 3, 4 - Al_2O_3 + 5, 10, 20 % НУ;
5, 6, 7 - Al_2O_3 + 5, 10, 20 % золя SiO_2;
8, 9, 10 - Al_2O_3 + 5, 10, 20 % геля SiO_2.

Введение цеолита в Al_2O_3 не приводит к изменению положения экзоэффекта при 1200°С, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между цеолитом и Al_2O_3 в прокаленном при 500-550°С алюмоцеолитном носителе.

Изучение методом РФЭС химического состава поверхности носителя, содержащего 10% геля SiO_2, показало, что относительная концентрация Si/Al в носителе, прокаленном при температуре от 200 до 800°С, составляет ~ 0,01. Это свидетельствует о том, что SiO_2 присутствует на поверхности в виде агрегатов, а не покрывает носитель сплошным слоем (рис. 48).

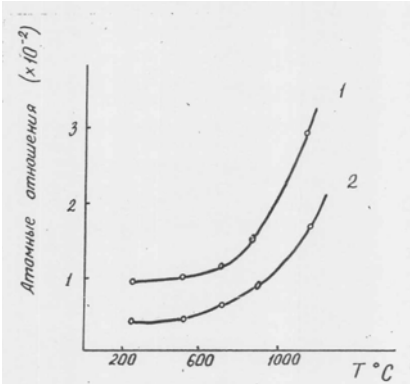


Рис. 48. Изменение атомных отношений Si/Al (1) и Si/O (2) с увеличением температуры прокалки носителя (Al_2O_3 + 10 % геля SiO_2)(данные РФЭС).

С целью изучения состояния цеолита в прокаленном при 500-600°С алюмоцеолитном носителе были исследованы образцы носителей, содержащих 5, 30, 50% цеолита НУ. ИК-спектры оксида алюминия и носителя, содержащего 5% НУ, в основном, аналогичны спектру γ-Al_2O_3 (рис. 49, кр. 1, 2).

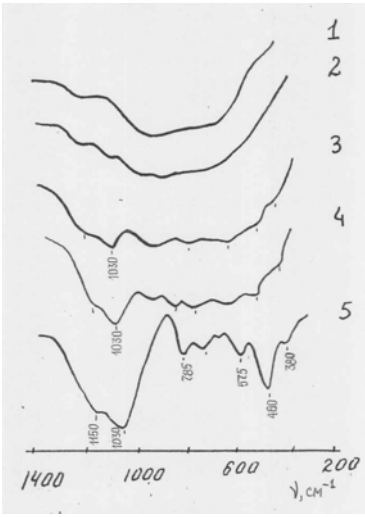


Рис. 49. ИК-спектры прокаленных при 500 °С носителей:
1 - γ-Al_2O_3;
2, 3, 4 - Al_2O_3 + 5, 30, 50 % НУ;
5 – НУ.

В спектрах обр. 3, 4 интенсивность п.п. цеолита становится значительной. В них содержатся все основные п.п. цеолита (1150, 1030, 785, 720, 575, 460, 380 $см^{-1}$). Присутствие оксида алюминия в этих образцах можно определить только по диффузному характеру спектра, не свойственного цеолиту.

Таким образом, данные ИКС позволяют сделать вывод о том, что кристаллическая структура цеолита в прокаленных (550°С) цеолитосодержащих носителях сохраняется. Этот вывод подтверждается присутствием всех основных полос цеолита на дифрактограммах прокаленного носителя (рис. 44, кр. 6). Об этом свидетельствует также наличие на кривых ДТА экзоэффекта при 940°С (рис. 47, кр. 2-4). Данный экзоэффект обусловлен разрушением кристаллической решетки цеолита Y с последующей его перекристаллизацией в кристобалит.

Таким образом, изучение термической стабильности носителей, модифицированных добавками аморфного SiO_2 и цеолита Y, позволило сделать следующие выводы. Введение золя и геля SiO_2 приводит к сильному химическому взаимодействию между SiO_2 и Al_2O_3, вследствие чего затрудняется перестройка Al_2O_3 в α-Al_2O_3 . Между цеолитом и Al_2O_3 такого сильного взаимодействия не происходит. Кристаллическая структура цеолита в прокаленных (550°С) носителях полностью сохраняется.

12.3. Ионный обмен между цеолитом и оксидом алюминия

Наличие ионного обмена между цеолитом и основой в цеолитосодержащих системах при использовании в качестве основы алюмосиликата уже отмечалось [179, 180]. Для изучения возможности подобного ионного обмена при использовании алюмооксидной матрицы были приготовлены образцы, представляющие собой: 1 – механическую смесь 10% цеолита NaY с высушенным (120°С) гидроксидом алюминия (псевдобемитом); 2 – алюмоцеолитный носитель, полученный смешением 10% NaY с гидроксидом алюминия в водной суспензии (табл. 10).

Таблица 10. Значения атомных концентраций по данным РФЭС ($*10^{-2}$)

№ обр.	Образец	Si/Al	Na/Al	Na/Si
1	Al_2O_3 + 10% NaY (сухое смешение)	6,5	5,5	0,84
2	Al_2O_3 + 10% NaY (влажное смешение)	2,1	3,1	1,48

Как следует из таблицы, по данным РФЭС, поверхностные концентрации Si/Al и Na/Al в обр. 2, полученном влажным смешением, в 2-3 раза меньше, чем соответствующие величины в обр. 1, полученном механическим смешением сухих веществ. Отсюда можно сделать вывод, что цеолит в составе матрицы Al_2O_3 обволакивается частицами оксида алюминия, в связи с чем концентрации Si/Al и Na/Al, фиксируемые методов РФЭС, в обр. 2 снижаются. Увеличение относительной концентрации Na/Si в обр. 2 может говорить о выходе ионов Na^+ из цеолита в присутствии воды. Изучение цеолита в Со-форме подтверждает этот вывод [243]. В воздушно-сухом цеолите CoHY ионы Co^{2+} в виде аквакомплексов стабилизированы вблизи мест S_1, S'_1, S'_2 решетки цеолита, о чем свидетельствует наблюдаемая в спектре диффузного отражения полоса поглощения при 19 300 $см^{-1}$(рис. 50, кр. 1) [181].

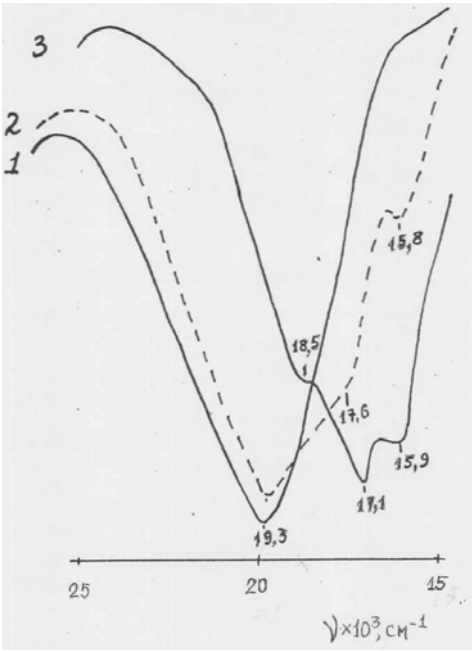


Рис. 50. Спектры диффузного отражения образцов:
1 – CoHУ (воздушно-сухой);
2 – CoHУ (прокаленный, 550 °С);
3 – алюмоцеолитный носитель (10 % CoHУ) (прокалённый, 550 °С).

После прокалки цеолита (550°С) в спектре появляются п.п. 15 800 и 17 600 $см^{-1}$ от ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации (кр. 2) [181]. После выдерживания прокаленного цеолита на воздухе при комнатной температуре и в результате адсорбции паров воды интенсивность этих полос падает и в спектре вновь появляются п.п. 19 300 $см^{-1}$.

В спектре диффузного отражения алюмоцеолитного носителя, приготовленного «мокрым» способом, после прокалки при 550°С появляются п.п. 18 200, 17 100 и 15 900 $см^{-1}$, характерные для алюмокобальтовой шпинели $CoAl_2O_4$ [181] (рис. 50, кр. 3). Эти результаты показывают, что при мокрых обработках цеолита в присутствии Al_2O_3происходит удаление ионов Co^{2+} из цеолита и стабилизация их при последующей прокалке в Al_2O_3 с образованием $CoAl_2O_4$.

12.4. Микроструктура модифицированных носителей

Дополнительная информация о текстуре модифицированных носителей была получена методом электронной микроскопии. На микрофотографии исходного γ-Al_2O_3 видно, что частицы Al_2O_3 имеют различные размеры – от мелких частиц до весьма крупных агрегатов (рис. 51 а). Введение в Al_2O_3 добавок золя (или геля) SiO_2 приводит к образованию в носителе только мелких частиц (рис. 51 б).Следовательно, добавка SiO_2 препятствует агрегации в крупные частицы, как это наблюдается в случае γ-Al_2O_3 без добавок.

Кристаллы цеолита NH_4Y имеют хорошую огранку (рис. 52 а). В присутствии Al_2O_3 огранка кристаллов цеолита не проявляется. Это подтверждает ранее сделанный вывод (табл. 10) о том, что кристаллы цеолита обволакиваются частицами Al_2O_3.

Таким образом, изучение влияния добавок SiO_2 и цеолита Y на структуру и свойства оксида алюминия – носителя для АНМ катализаторов позволило сделать следующие выводы:

Введение 5-10% золя SiO_2, геля SiO_2 и цеолита Y в Al_2O_3 увеличивает его удельную поверхность и общую пористость.

Введение золя и геля SiO_2 в Al_2O_3 приводит к увеличению доли микро- (~20 Å) и мезопор (40-80 Å) в носителе, резко уменьшая долю макропор (>100 Å).

Добавка цеолита Y к Al_2O_3 приводит к образованию макропор с радиусом 200-500 Å.

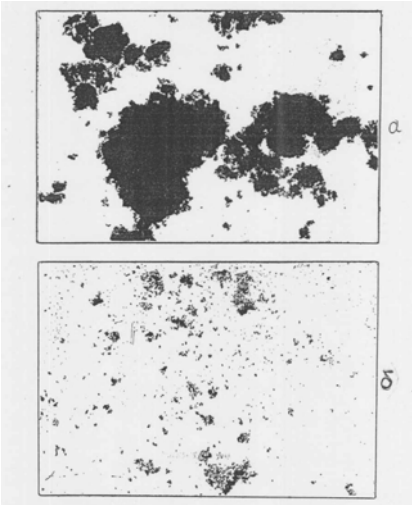


Рис. 51. Микрофотография образцов (12...14 тыс.):
а) γ-Al_2O_3;
б) γ-Al_2O_3 + 10 % золя SiO_2.

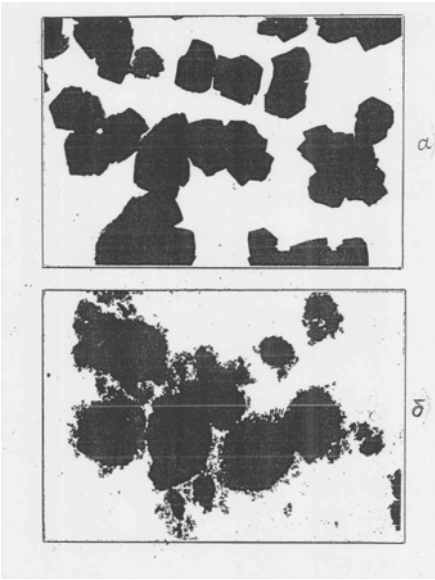


Рис. 52. Микрофотографии образцов (12...14 тыс.)
а) NH_4Y;
б) γ-Al_2O_3 + 10 % NH_4Y.

В присутствии аморфных добавок SiO_2 затрудняется фазовый переход Al_2O_3 в α-Al_2O_3. Введение цеолита не оказывает влияния на данный фазовый переход.

Кристаллическая структура цеолита в прокаленных (500-600°С) цеолитсодержащих носителях полностью сохраняется.

В носителе, содержащем добавки SiO_2, мельчайшие частицы золя и геля SiO_2 обволакивают первичные частицы Al_2O_3, заполняют дефекты и трещины, химически взаимодействуют с частицами Al_2O_3, препятствуя их агрегации и укрупнению. Полученный носитель характеризуется отсутствием макропор и хорошо развитой микро- и мезопористой структурой.

В носителе с добавками цеолита большие кристаллы цеолита окружены частицами Al_2O_3 за счет адгезионных сил. Сильного химического взаимодействия между цеолитом и Al_2O_3 не происходит. Полученный носитель характеризуется образованием макропор за счет полостей, прилегающих к цеолиту.

ЧАСТЬ II

Катализаторы гидрообессеривания на основе оксида алюминия

Переходим к рассмотрению механизмов формирования катализаторов гидрообессеривания на алюмооксидном носителе. В литературе имеется большое количество работ, посвященных этим вопросам и около двух десятков моделей катализаторов. И тем не менее, четкой картины строения катализатора пока не удалось получить. Прекрасный обзор основных работ, посвященных строению катализаторов гидроочистки, представлен в работе [182].

Автор монографии, развивая концепцию ионных пар и механизм полимеризации неорганических материалов [152], предпринял попытку более детального рассмотрения каждого из этапов формирования оксидной Al–Ni–Mo системы и ее переход в сульфидную систему с последующей связью с каталитической активностью.

В нашей работе [183] изучался порядок нанесения никеля и молибдена на оксид алюминия. Несмотря на то, что однозначного ответа на поставленный вопрос мы не обнаружили, бóльшая часть исследователей склоняются к тому, что при синтезе алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов гидропроцессов нефтепереработки методом пропитки обычно первым вводят молибден. Поэтому важно знать, в каком состоянии находится молибден в бинарной алюмомолибденовой (АМ) системе после ее термообработки, поскольку состояние молибдена, очевидно, влияет на структуру и фазовый состав конечной оксидной АНМ системы.

Прежде чем приступить к рассмотрению взаимодействия Mo-компонента с оксидом алюминия, считаем целесообразным изложить некоторые соображения о механизме образования полимерных Mo-структур, имеющих размеры коллоидных частиц.

13. Теоретические представления о механизме полимеризации молибдатов

О состоянии Mo в растворах и его полимерных образованиях в литературе имеется несколько монографий (см., например, [184, 185]), однако еще большое количество вопросов, связанных с механизмом образования молибдатов остается невыясненным. Как отмечается в [185], до сих пор не ясно, почему образуются при полимеризации только некоторые оксо-анионы молибдена, например, $Mo_7O_{24}^{6-}$, тогда как анионы с меньшим количеством ионов молибдена не обнаружены. Однако могут существовать полимеры с большим, чем семь атомов молибдена.

Трехокись молибдена растворяется в гидроокисях щелочных металлов; из этих растворов кристаллизуются простые или нормальные молибдаты с общей формулой K_2MoO_4 (где К – щелочной катион) и в кристаллическом состоянии содержат ионы MoO_4^{2-}. В водном растворе ионы MoO_4^{2-} имеют тетраэдрическое строение. Если раствор молибдата слабо подкислить, то образуются полимерные анионы; из сильнокислых растворов получается вещество под названием молибденовой кислоты. Методом РФА было показано, что $MoO_3 \cdot 2H_2O$ содержит слои из связанных между собой вершинами октаэдров MoO_6 [143, 185].

Поликислоты молибдена бывают двух типов: а) изополикислоты (и соответствующие им анионы), которые, помимо молибдена, содержат только кислород или кислород и водород; б) гетерополикислоты и их анионы, в состав которых, кроме молибдена, кислорода и водорода, входят атомы других элементов. Все полианионы состоят из октаэдрических групп MoO_6, так что образование их из MoO_4^{2-} сопровождается увеличением координационного числа металла. Считают [185], что полианионы могут существовать в гидратированной или частично протонированной форме, например, $[H_8Mo_7O_{28}]^{6-}$.

Итак, в щелочи существует простейший молибдат-анион MoO_4^{2-}, назовем его мономером. Хотя авторы [185] пишут, что механизм конденсации (правильнее – полимеризации) известен и приводят схемы образования димеров и более сложных молибдатных частиц, мы считаем, что эти формальные схемы совершенно не отражают сущности и природы происходящих процессов.

В нашей работе [152] было предложено новое определение кислоты и основания и развита концепция ионных пар в катализе. Механизм реакции полимеризации кремнекислоты,

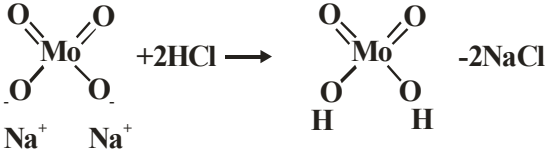
предложенной нами в [152, 169], представляется наиболее общим для неорганических систем (материалов) и позволяет с общеизвестных позиций физической химии непринужденно объяснить механизм полимеризации молибдат-анионов. Механизм полимеризации мономеров MoO_4^{2-} аналогичен механизму полимеризации гидроксидов алюминия, изложенному в разделе 5.

Еще раз обращаем внимание читателя на то, что в соответствии с нашей концепцией ионных пар, необходимо рассматривать катионно-анионные пары всех участников реакции, а не ограничиваться рассмотрением только одних анионов, как это обычно принято.

Рассмотрим два варианта механизма полимеризации мономера MoO_4^{2-} – в слабокислых и сильнокислых растворах.

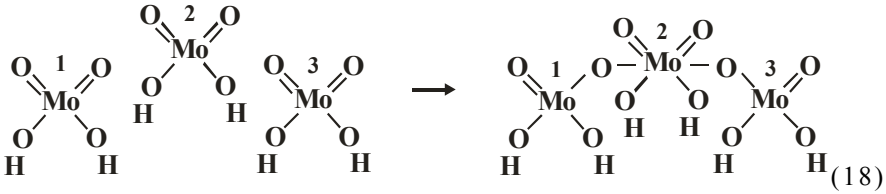
Полимеризация при pH 6-5.

Добавление небольших порций кислоты, например, HCl, к щелочному раствору MoO_4^{2-} приводит к следующим взаимодействиям. В первую очередь протоны обмениваются со щелочными противокатионами мономера (схема 17).



(17)

По причине весьма малого количества протонов в растворе разрушения кратных связей Mo=O не происходит. Однако тетраэдр $MoO_2(OH)_2$ координационно не насыщен.



(18)

Движущей силой реакции полимеризации анионов MoO_4^{2-} является координационная ненасыщенность катиона молибдена. Взаимодействие соседних тетраэдров MoO_4^{2-} происходит за счет раскрытия кратной связи Mo=O благодаря оттягиванию катионом Mo электронов от кратной связи Mo=O близко расположенного Mo-тетраэдра и образования мостика Mo–O–Mo (схема 18).

Взаимодействие трех тетраэдров MoO_4^{2-} приводит к формированию октаэдра (2) $MoO_4(OH)_2$. У катиона молибдена

октаэдра 2 реализовано к.ч.6, но нарушен баланс зарядов между катионами и анионами, так же как и у смежных тетраэдров 1 и 3. Эта двойная несбалансированность является дальнейшей движущей силой реакции полимеризации.

Продолжение построения схемы (18), т.е. присоединения мономеров, приводит к образованию устойчивой сбалансированной структуры только по достижению количества Mo-октаэдров равного семи. Структура из семи Mo-октаэдров сбалансирована как по координационному числу, так и по зарядам с учетом шести противоионов Na^+ или NH_4^+. Если заменить противоионы на катионы H^+, то получим кристаллит $Mo_7O_{24}H_6$.

Построив объемную модель убеждаемся, что ни димер, ни тример и т.д. вплоть до гептамера, не могут составить структуру, в которой валентные и координационные связи были бы насыщенными. По этой причине и не были обнаружены экспериментально ни димеры, ни тримеры и т.д., они просто не могут существовать в равновесном состоянии.

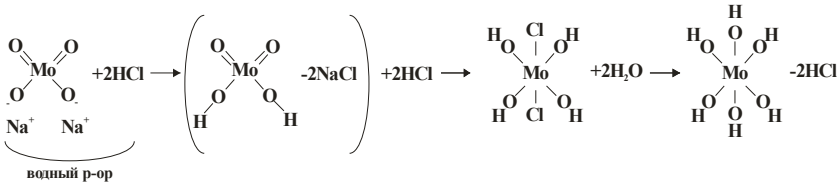
Имеются весьма важные данные [185], полученные рентгеноструктурным методом, для полианионов молибдена $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ в соединении $(NH_4)_6{\cdot}Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$ и $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ в соединении $(NH_4)_4{\cdot}\ Mo_8O_{26}{\cdot}5H_2O$, которые свидетельствуют о существенном искажении Mo-октаэдров. Кроме того, известно, что эти полианионы молибдена могут существовать в гидратированной или частично протонированной форме, например, $[H_8Mo_7O_{28}]^{6-}$. Искажения в геометрии октаэдров приводят к изменению длин связей Mo–O, а следовательно, и углов $\angle$ Mo–O–Mo, в двух соседних полиэдрах, что в свою очередь приводит к дисбалансу зарядов в структуре. На мостиковых атомах кислорода Mo–O–Mo появляется дополнительный отрицательный заряд или дополнительная электронная плотность, которая нейтрализуется присоединением протона и следовательно образованием мостиковой группы

Кроме того, на кристаллите Mo_7O_{24} присутствуют также концевые анионные гидроксилы Mo–(OH). Таким образом, на кристаллите Mo_7O_{24} существуют гидроксильные группы трех типов как и на оксиде алюминия. Кристаллохимический анализ модели показывает, что гидроксильных групп на полианионе

может быть до 22 штук. В связи с вышеназванным формулу кристалла молибдена следует записать так – $Mo_7O_{24}H_n$, где $n \leq 22$.

Полимеризация при pH 4-2.

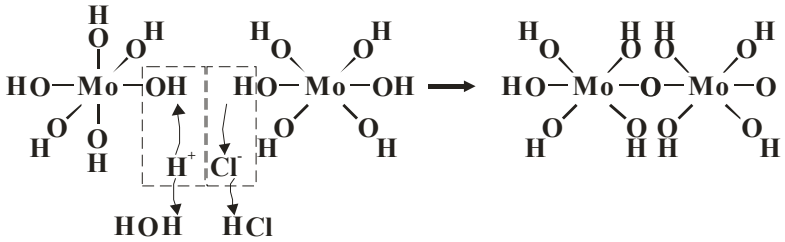
Увеличение количества кислоты, например, HCl, добавляемой в щелочной раствор молибдата, приводит к следующим реакциям. В первую очередь происходит обмен противокатионов на протоны (схема 19). Большое количество протонов, имеющихся в растворе, приводит к тому, что происходит внедрение протонов кислоты в кратные связи мономера с образованием второй пары гидроксильных групп. Оставшиеся два аниона Cl^- взаимодействуют с катионом Mo^{6+}, реализуя его максимальное координационное число 6. Далее вследствие гидролиза образуется октаэдр гидроксида молибдена (схема 19).



(19)

Произошло образование мономера гидроксида Mo. Катализатор реакции HCl полностью сохранился.

Образование димера происходит также в присутствии кислотно-основной пары. Сначала происходит взаимодействие мономеров по схеме:



(20)

Октаэдры в димере соединены вершинами. По такому же механизму происходит образование тримера, тетрамера и других олигомеров. Формируется цепь из Mo-октаэдров. Объединение двух таких цепей приводит к образованию двухэтажной пластины из Mo-октаэдров, из которых строится слоистая структура MoO_3 [143], обладающая свойствами бренстедовской кислоты, благодаря кислотным мостиковым гидроксилам [186].

14. Алюмомолибденовая система

Для изучения структуры и фазового состава таких алюмомолибденовых (АМ) систем применяют рентгенографию, ЭПР, РФЭС, ИК- и лазерную спектроскопию КР, либо сочетания различных методов, а также методы селективного экстрагирования молибдена из АМ систем.

Установлено, что в АМ системе после ее прокаливания на воздухе при 500-600°С образуются сначала поверхностные Al–Mo оксидные структуры, а при содержаниях 15-20% MoO_3 также кристаллические фазы MoO_3 и $Al_2(MoO_4)_3$. Однако неясны количественные соотношения между поверхностными и объемными формами, не вполне понятно влияние активного компонента на структуру и текстуру носителя. Нами было установлено, что в АМ системе имеется два типа соединений: поверхностные и объемные. Определимся с понятиями – объемные и поверхностные структуры, которые далее будут часто встречаться в тексте.

Объемные структуры – это структуры, не связанные с носителем и удаляющиеся из катализатора водной экстракцией.

Поверхностные структуры – это структуры, прочно связанные с носителем и сохраняющиеся на катализаторе после водной экстракции.

Для установления количественных величин активного компонента, размещенного на поверхности оксида алюминия, находящегося в различных фазовых состояниях, нами был применен метод экстрактивного разделения компонентов. Экстракцию Mo из образцов проводили в дистиллированной воде и 5N аммиачно-водном растворе по методике [187]. Была изучена серия образцов с различным содержанием молибдена (таблица 11).Образцы готовили методом пропитки γ-Al_2O_3 водными растворами гептамолибдата аммония, далее проводилось просушивание при 120°С и прокаливание при 500°С.

Из таблицы видно, что в нейтральной среде заметное экстрагирование Mo происходит только из образцов, содержание молибдена в которых превышает 12-14% MoO_3 (здесь и далее масс.%). В щелочной среде Mo экстрагируется из всех АМ образцов, и его количество в экстрактах пропорционально содержанию Mo в исходных образцах; экстрагируется от 60 до 80 % внесенного MoO_3.

Таблица 11. Химический состав и структурные характеристики MoO_3 / γ-Al_2O_3

Образец	[MoO_3], %			Извлечение, %		Размер вторичных агрегатов, мкм	Sуд, $м^2/г$
	исходный	после обработки		H_2O	NH_4OH		
		H_2O	NH_4OH				
γ-Al_2O_3	–	–	–	–	–	0,50	300
1	0,4	0,4	0,1	0	75	0,46	286
2	0,8	0,8	0,2	0	75	0,48	273
3	3,0	3,0	1,1	0	63	0,37	300
4	5,0	5,0	1,5	0	70	0,35	218
5	9,0	9,0	2,7	0	81	0,20	186
6	13,9	12,5	3,6	10	74	0,19	230
7	19,6	13,4	4,4	30	77	0,20	183

14.1 Данные электронографии

Как было показано в разделе 10, пористая структура γ-Al_2O_3 состоит из трех типов пор. Микропоры представляют собой щели или клиновидные поры (d=10-20 Å), которые характерны для первичных кристаллов, имеющих продолговатую форму, размером d = 50-60Å. Вторичные частицы оксида образованы за счет ориентированного сращивания первичных частиц. Вторичные мезопоры представляют собой каналы, размеры которых зависят от размеров первичных частиц (в среднем 50-100Å).Как было показано на рис. 43, электронограмма вторичного агрегата имеет рефлексный характер [188], свидетельствующий о том, что первичные частицы располагаются параллельно друг другу своими кристаллографическими плоскостями, что дает основание рассматривать вторичный агрегат как псевдомонокристалл. В результате случайной упаковки вторичных агрегатов образуется третичная пористая структура, размер макрополостей в которой зависит от размера вторичных агрегатов (до 1000 Å).

Вплоть до 9% MoO_3 текстура исходных АМ образцов внешне не отличается от текстуры носителя; частиц MoO_3 не обнаружено (рис. 53 а). Кристаллиты фазы MoO_3 появляются в

системе при содержаниях > 12% MoO_3. Это проявляется на микрофотографиях в виде более контрастных по сравнению с первичными частицами γ-Al_2O_3 частиц размером 30-50Å, расположенных в мезополостях носителя (рис.53 б). С ростом содержания Мо в системе (>20% MoO_3) размер и количество частиц MoO_3 возрастают и появляются крупные кристаллиты MoO_3, локализованные в макрополостях носителя (рис. 53 в). Исходя из геометрии пористой структуры γ-Al_2O_3, можно предполагать, что при содержаниях MoO_3 > 30% возможно образование в АМ системе кристаллитов MoO_3, имеющих самые различные размеры. Мелкие кристаллиты (10-30Å) должны быть локализованы в микрополостях, более крупные (30-50Å) – в мезопорах, крупные (200-1000Å) – в макрополостях носителя.

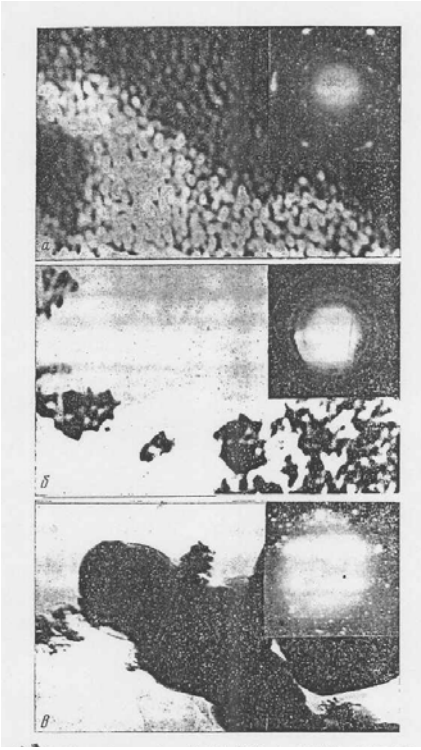


Рис. 53. Микрофотографии MoO_3/γ-Al_2O_3 (·x 400 000):
а) 2 % MoO_3/γ-Al_2O_3;
б) 7 % MoO_3/γ-Al_2O_3;
в) 24 % MoO_3/γ-Al_2O_3.

По результатам микродифракции можно сделать вывод, что с ростом содержания Mo в системе изменяется структура вторичных агрегатов оксида алюминия по схеме: псевдомонокристалл → поликристалл, что сопровождается постепенным изменением характера электронограмм – рефлексы переходят в кольца. При этом размер первичных частиц не изменяется, а размер вторичных агрегатов с ростом содержания Mo в системе монотонно уменьшается (таблица), что свидетельствует о разрушении вторичных агрегатов оксида алюминия при расклинивающем действии частиц оксида Mo.

В результате обработки образцов аммиачно-водным раствором кристаллическая фаза, а также полимолибдатные соединения удаляются из системы. Взаимодействие аммиачно-водного раствора с γ-Al_2O_3 приводит к появлению в системе гидраргиллита; в результате прокаливания эта фаза переходит снова в γ-Al_2O_3. Поскольку дифракционные методы малочувствительны для обнаружения малого количества кристаллических фаз с размером частиц < 30Å, мы применили более чувствительный метод КР-спектроскопии, чтобы уточнить, не происходит ли образование MoO_3 и $Al_2(MoO_4)_3$ в АМ системе с малым содержанием Mo.

14.2.Данные КР-спектроскопии

Интерпретация спектров КР молибденсодержащих систем проводилась на основании литературных данных и собственных экспериментов на модельных образцах. Обобщенные данные приведены в таблице 12.

Обычно для приготовления катализаторов гидроочистки, используют водные растворы соли гептамолибдата аммония $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$. Известно, что в водных растворах этой соли присутствует некоторое количество анионов MoO_4^{2-} и сложные анионы $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Анализ спектров КР свидетельствует о том, что при пропитке носителя разбавленными растворами, например, 0,4% в пересчете на MoO_3, на поверхности γ-Al_2O_3 присутствуют моноанионы MoO_4^{2-} (915 и 320 $см^{-1}$) и сложные анионы $Mo_7O_{24}^{6-}$ (950, 580, 360 и 220 $см^{-1}$) (рис.54). Увеличение концентрации Mo- соли приводит к возрастанию интенсивностей полос гептамолибдат-аниона 950, 570, 360 и 220 $см^{-1}$ (низкочастотные полосы на спектре не приведены). Наиболее характеристической для аниона $Mo_7O_{24}^{6-}$ является полоса 570-580 $см^{-1}$.

Таблица 12. Характеристические полосы в КР-спектрах молибденсодержащих соединений

1. MoO_4^{2-} в р-ре							900		840							320	
2.MoO_4^{2-} в катал-ре						915										320	
3. $Mo_7O_{24}^{6-}$ (р-р; тв)					950								570		360		220
4. $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ (р-р; тв)			983		955		901								375		230
5. MoO_3(тв)		1000								820		670					
6. $Al_2(MoO_4)_3$	1025	1000						880		820							
7. α-$NiMoO_4$				965		915					720						
8. β-$NiMoO_4$				965	955	910			835					400	360		
9. (Mo+Ni)/Al_2O (500°)					950	915					720		580		320		220
10. (Mo+Ni) Al_2O_3 (700°)				965	955	915			835		720		580	400	360		220

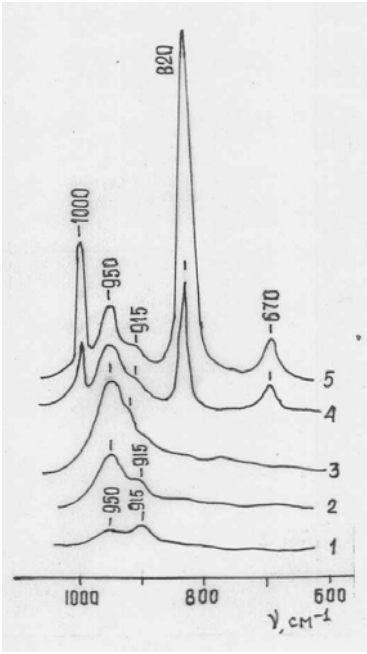
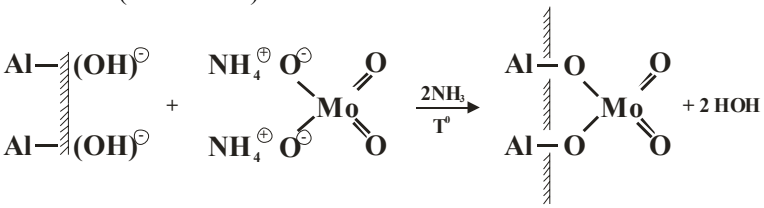


Рис. 54. Спектры КР образцов MoO_3/γ-Al_2O_3, прокаленных при 550 °С, с содержанием Мо-компонента (по MoO_3) в % масс.:
1 – 0,5; 2 – 4,0; 3 – 7,2; 4 – 10,2; 5 – 24.

При содержании Mo-компонента около 10% образуется кристаллическая фаза MoO_3 (1000, 820 и 670 $см^{-1}$). Таким образом, спектр 4 рис.54 свидетельствует о присутствии на поверхности γ-Al_2O_3, по крайней мере, трех структур: MoO_4^{2-}; $Mo_7O_{24}^{6-}$; MoO_3.

На примере простого молибдата $MoO_4 \cdot 2NH_4$ рассмотрим механизм его взаимодействия с поверхностью оксида алюминия. В разделе 8 было показано, что на поверхности оксида алюминия присутствуют гидроксильные группы анионного типа, которые могут быть замещены другими анионами (схема 21).



(21)

Катион NH^{4+}, играя роль кислоты [152], взаимодействует с основной (OH)− группой, образуя молекулу NH_4OH, которая при нагревании разрушается с образованием аммиака и воды, а анион MoO_4^{2-} своими атомами кислорода с отрицательными зарядами взаимодействует с двумя катионами алюминия, имеющими положительные заряды. В результате происходит реакция анионного обмена – два аниона $(OH)^-$ заместились на один анион MoO_4^{2-} и образовались две связи Al–O–Mo. Как будет показано ниже, данные дериватографии указывают на отсутствие термоэффектов, связанных с образованием новых фаз. Последнее может свидетельствовать только об анионном обмене в исследуемой системе.

Представляло интерес проследить за процессом взаимодействия водного раствора гептамолибдата аммония с поверхностью γ-Al_2O_3 поэтапно по мере увеличения температурного воздействия начиная со 120°C и до 500°C. Концентрация Mo-компонента в исследуемом образце в пересчете на MoO_3 составляла 19%. В спектре КР этого образца, просушенного при 120°C, присутствуют полосы 950, 570, 360 и 220 $см^{-1}$, принадлежащие сложному аниону $Mo_7O_{24}^{6-}$ и более слабые полосы 915 и 320 $см^{-1}$, принадлежащие аниону MoO_4^{2-}. В спектре этого образца наблюдается сильная люминесценция, которая проявляется в наклоне фоновой линии со стороны высоких частот (рис.55 кривая 1), которая связана с возбуждением лазером OH-групп поверхности оксида алюминия.

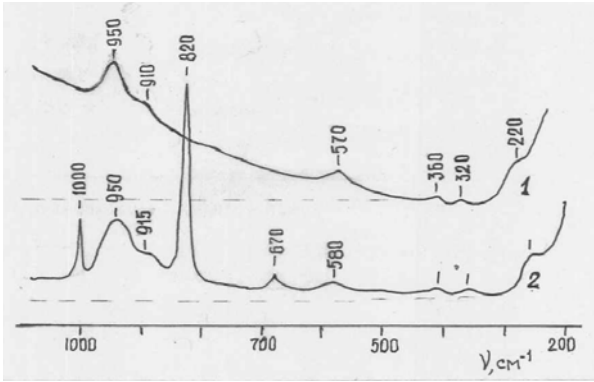


Рис. 55. КР-спектры образца, содержащего 19 % масс. MoO_3 на γ-Al_2O_3:

1 – после 120 ºС;
2 – после 500 ºС.

После прокаливания образца при 500°С спектр видоизменяется (рис.55, кривая 2). Полосы анионов молибдена становятся более широкими и появляются полосы 1000 и 820 $см^{-1}$ характерные для кристаллов MoO_3. При этом люминесценция образца резко уменьшается, что однозначно свидетельствует об исчезновении большей части ОН-групп с поверхности оксида алюминия.

Имея в распоряжении модель строения оксида алюминия (раздел 8) и данные КР спектров, можно заключить, что в просушенных при 120°С образцах химического взаимодействия между анионами молибдена и поверхностью оксида алюминия не было. По-видимому, были взаимодействия, обусловленные слабыми ван-дер-ваальсовскими силами или водородной связью. Люминесцирующие гидроксильные группы, по-видимому, амфотерные, сохраняются на поверхности оксида алюминия в неизменном виде. В процессе термообработки образца с 250 и до 500°С происходит выделение воды за счет вытесненных гидроксилов и реакция происходит по схеме 21. По мере увеличения количества Мо-компонента и заполнения им поверхности происходит образование многослойных структур, не связанных с поверхностью, которые после прокаливания формируют кристаллическую структуру MoO_3, известную как молибденовая кислота. После водной экстракции образцов 6 и 7 таблицы 11 в спектрах КР исчезают полосы, характерные для фазы MoO_3, остаются только полосы, принадлежащие моно- и полианионам молибдена (рис.56, кривые 1. 2).

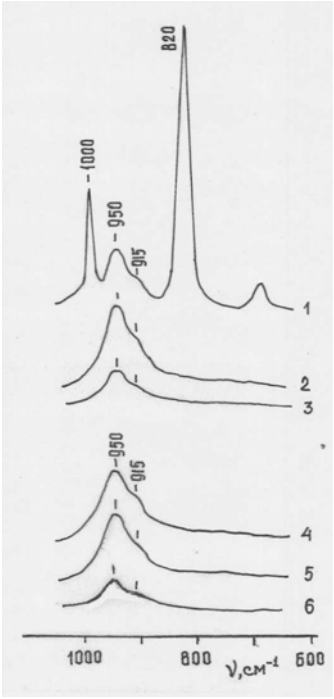


Рис. 56. Спектры КР образцов $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$:
1 – образца 7;
2 – после обработки H_2O;
3 - после обработки NH_4OH;
4 – образцов 4 и 5;
5 – после обработки H_2O;
6 - после обработки NH_4OH.

Водная обработка образцов 1-5 не приводит к изменению спектров КР этих образцов (рис.56, кривые 4, 5). При аммиачно-водной экстракции удаляется значительная часть Мо-соединений как в образцах 2-5 (кривая 6), так и в образцах 6 и 7 (кривая 3).

14.3.Данные ИК-спектроскопии

Если гидроксильный покров $\gamma\text{-}Al_2O_3$ играет определяющую роль в распределении Мо-компонента, то целесообразно было применить ИК-спектроскопию для наблюдения за поведением ОН-групп в процессе этого взаимодействия. Более того, метод ИК-спектроскопии позволяет проследить за изменением кислотных центров носителя. Анализ литературы показал, что

ни одна из моделей взаимодействия молибдена с поверхностью γ-Al_2O_3 не может объяснить экспериментального факта уменьшения количества льюисовских кислотных центров (L-центров) при нанесении молибдена на поверхность γ-Al_2O_3 и появления бренстедовских кислотных центров (B-центров) в системе Mo / γ-Al_2O_3 [189]. Для обнаружения кислотных центров на исследуемых образцах нами применялся метод спектрального зонда, в качестве которого использовался обезвоженный пиридин (Py). Количество молибдена в образцах составляло 4, 9, 16 и 24 мас.% в пересчете на MoO_3.

На рисунке 57а представлены спектры гидроксильного покрова γ-Al_2O_3. После вакуумирования образца при 200°C в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения OH-групп с частотами 3780, 3740, 3710, 3690 и 3560 $см^{-1}$ (кривая 1).

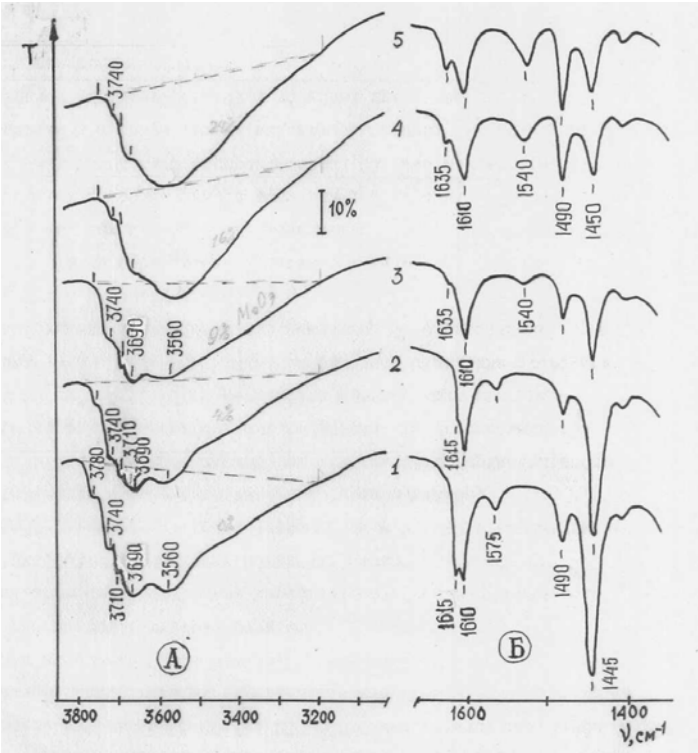


Рис. 57. ИК-спектры γ-Al_2O_3 с содержанием MoO_3 в образцах: 0 (1), 4 (2), 9 (3), 16 (4) и 24 мс.% (5); в области колебаний гидроксилов (после вакуумирования образцов при 200 °C) (а) после адсорбции пиридина (P/P_S = 1) и вакуумирования при 100 °C (б)

Введение молибдена в оксид алюминия в количестве 4-8 масс.% приводит к значительному уменьшению интенсивности полос 3740 и 3690 $см^{-1}$ (рис. 57, кривые 2, 3 и табл.4). Слабая полоса 3780 $см^{-1}$, принадлежащая анионным гидроксилам $(OH)^-$, расположенным на ребрах и углах первичного кристалла, исчезла полностью. Полоса 3560 $см^{-1}$, принадлежащая гидроксилам 3-го типа или катионным гидроксилам, обладающих слабокислотными свойствами, осталась без изменения.

Анализ спектров всех пяти исследуемых образцов в области валентных колебаний гидроксилов свидетельствует о том, что при увеличении количества молибдена на поверхности оксида алюминия интенсивности высокочастотных полос поглощения в диапазоне 3800-3700 $см^{-1}$ систематически уменьшаются. Наряду с этим общий вид спектров (с учетом фоновой линии) показывает, что кроме отмеченного уменьшения интенсивности высокочастотного крыла спектра, происходит «наполнение» низкочастотного крыла спектра, особенно в области 3680-3500 $см^{-1}$, что указывает на появление новых гидроксилов. Увеличение количества нанесенной Mo-фазы, по всей видимости, приводит к появлению гидроксилов на поверхности этой фазы, полосы поглощения Mo–OH групп перекрываются полосами гидроксилов оксида алюминия.

В разделе 8 (см. табл.4) отмечалось, что основные гидроксилы с полосой 3780 $см^{-1}$ располагаются на углах и ребрах первичного кристалла. При малых концентрациях молибдена полоса 3780 $см^{-1}$ первой исчезает из спектра. Схема 21 этого взаимодействия с анионными гидроксилами поверхности приведена выше.

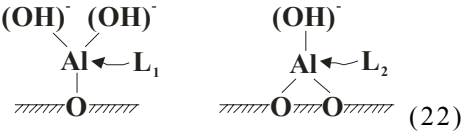
При концентрации Mo-компонента более 4%, в растворе в большом количестве присутствуют анионы $Mo_7O_{24}^{6-}$. Что же происходит с кислотными центрами на поверхности оксида алюминия? Адсобция Py на поверхности такого образца сопровождается появлением в спектре полос, характерных для взаимодействия Py с L-центрами (PyL) – 1615, 1610, 1575, 1490 и 1445 $см^{-1}$ (рисунок 57 б, кривая 1). Наличие двух полос 1615 и 1610 $см^{-1}$ хемосорбированного Py свидетельствует о существовании на поверхности γ-Al_2O_3 двух типов L-центров. Полосы поглощения 1540 и 1635 $см^{-1}$, характерные для PyB, не обнаружены.

В спектре образца, содержащего 4% MoO_3, наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1615 $см^{-1}$ (кривая 2). По мере увеличения количества молибдена до 9% эта полоса уменьшается вплоть до полного исчезновения; также наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1610 $см^{-1}$.

Этот факт указывает на исчезновение L-центров. Наряду с этим наблюдается появление кислотных B-центров (полосы PyB 1540 и 1635 $см^{-1}$) при содержании 9% Mo-компонента.

Таким образом, появление B-кислотности на поверхности γ-Al_2O_3, модифицированной молибденом, связано с образованием кристаллической фазы MoO_3. Эта фаза является мелкокристаллической, поскольку она не была зафиксирована при рентгенографическом изучении этих образцов (содержащих 8-10% молибдена). При увеличении концентрации молибдена интенсивность полос PyB увеличивается, указывая на увеличение количества B-центров. При этом интенсивность полос PyL уменьшается (рис. 57 б, кривые 3-5).

В разделе 8 отмечалось, что на поверхности γ-Al_2O_3 существуют два типа L-центров, которые при взаимодействии с Py имеют следующие полосы поглощения: PyL_1 – 1615 $см^{-1}$ и PyL_2 – 1610 $см^{-1}$ (схема 22).



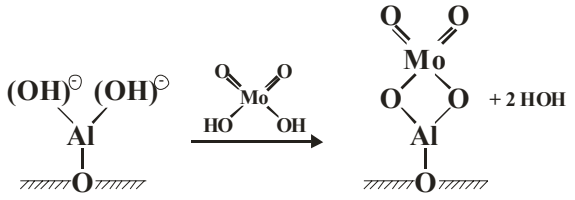
(22)

Заряд L_1-центра, внерешеточного катиона алюминия, скомпенсирован парой анионных гидроксилов, имеющих частоту O–H колебаний 3730-3740 $см^{-1}$. Положительный заряд L_2-центра скомпенсирован одним анионным гидроксилом, характеризующимся в спектре полосой 3710-3720 $см^{-1}$.

Принципиальным отличием нашей модели L-центра от упорно существующей до настоящего времени модели трехкоординированного по кислороду иона алюминия, принадлежащего решетке и образовавшегося в результате термодегидроксилирования AlO_4 тетраэдра поверхности, является то, что катион алюминия и связанные с ним анионные гидроксилы являются внерешеточными элементами структуры и обладают значительной подвижностью благодаря ионной связи, которая не является направленной. В силу этого ионы гидроксила $(OH)^-$, связанные с катионами Al^{3+}, образующими L-центры, не должны препятствовать проникновению в первую координационную сферу катиона Al^{3+} таких лигандов, как Py, H_2O и др. Действительно, как было показано в [52], на полностью гидроксилированном образце γ-Al_2O_3 адсорбция Py сопровождается появлением в спектре полос PyL, т.е. на такой поверхности существуют L-центры и они доступны для молекул Py.

Внерешеточные элементы структуры характеризуются тем, что при соответствующих условиях могут быть удалены из структуры или обменены без нарушения целостности решетки. Так катион Al^{3+} может быть обменен на любой другой катион металла, а анион $(OH)^-$ – на другие анионы (например, F^-, Cl^-, SO_4^{2-} и др.).

Так как в растворе присутствуют анионы MoO_4 и Mo_7O_{24}, то на центре L_1 возможно взаимодействие тетраэдрического аниона по схеме



(23),

что проявляется в уменьшении интенсивности полосы PyL_1 1615 $см^{-1}$ при сохранении баланса зарядов.

Из рис.57 и схемы 23 видно, что тетраэдрические анионы молибдена представляют собой жесткие конструкции и после анионного обмена внерешеточный катион алюминия становится закрытым для доступа в его координационную сферу других молекул, в нашем случае Ру. Поэтому при введении и последующем увеличении количества анионов молибдена наблюдается кажущееся уменьшение количества L_1-центров (уменьшение интенсивности полосы PyL_1 1615 $см^{-1}$).В действительности же происходит блокировка L-центров анионами MoO_4^{2-}.

В ИК-спектрах наблюдается также уменьшение количества L_2-центров (убывает интенсивность полосы 1610 $см^{-1}$). Следовательно, по-видимому, полианион Mo_7O_{24} также взаимодействует с L_2-центрами.

14.4.Взаимодействие коллоидных Mo-оксидных частиц с γ-оксидом алюминия

Рассмотрим подробно механизм взаимодействия полианиона $Mo_7O_{24}^{6-}$ с носителем Al_2O_3. Начнем с анализа структуры полианиона. Анион $Mo_7O_{24}^{6-}$ представляет собой конструкцию, состоящую из двух пар октаэдров, расположенных в одной плоскости, которые соединены в единый ансамбль цепочкой из трех октаэдров, расположенной над двумя парами нижележащих октаэдров рис.58 (а) – в октаэдрах Полинга, (б) – объемная модель.

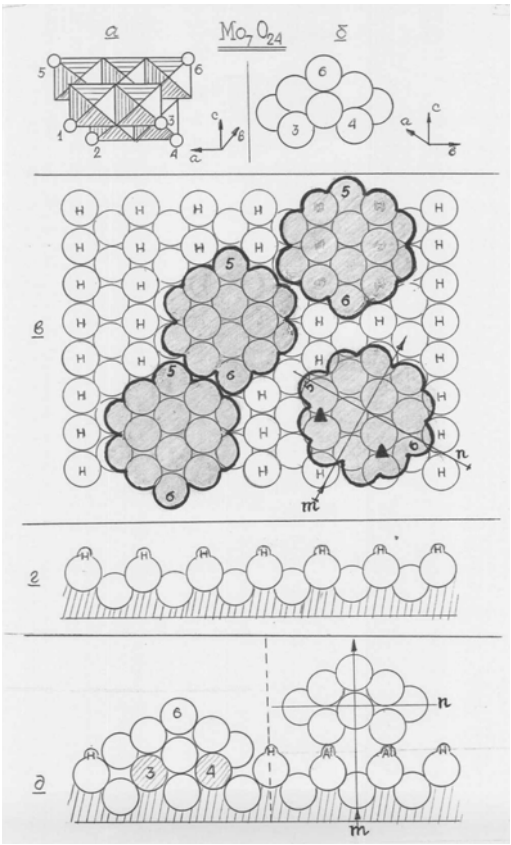


Рис. 58. Схематическая картина взаимодействия коллоидной частицы $Mo_7O_{24}H_n$ с поверхностью γ-Al_2O_3, вид частицы:

а) в октаэдрах Полинга;

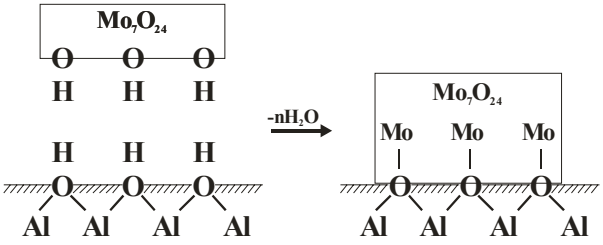
б) в шарах;

в) гидроксильные группы на поверхности первичного кристалла Al_2O_3 в плоскости (001) и расположение $Mo_7O_{24}H_n$ – контур жирной линией; внутри контура круги представляют собой анионы кислорода, принадлежащие оксиду алюминия; ▲ - внерешеточные катионы алюминия (L-центры);

г) расположение гидроксильных групп и анионов кислорода поверхности кристалла Al_2O_3 в плоскости (010);

д) расположение частицы $Mo_7O_{24}H_n$ в плоскости (010) после взаимодействия с гидроксилами (слева) и L-центрами (справа)

Полианион Mo_7O_{24} можно рассматривать как коллоидную частицу. Размер этой частицы не превышает 10Å. Поверхность коллоидной частицы всегда покрыта гидроксильными группами. В первом приближении взаимодействие кристаллита молибдена с поверхностью оксида алюминия можно представить схемой:



(24)

В результате такого взаимодействия количество ОН групп на поверхности Al_2O_3 значительно уменьшается, что проявляется в резком уменьшении люминесценции образца. Считаем, что между Mo-частицами и поверхностью оксида алюминия образовались прочные химические связи Al–O–Mo.

Рассмотрение модели первичного кристалла γ-Al_2O_3 показало, что наиболее массовым типом гидроксилов поверхности являются гидроксилы 2-го типа, взаимодействующие с двумя катионами алюминия. Эти гидроксилы, обладающие амфотерными свойствами, располагаются на плоскости (001) первичного кристалла закономерными параллельными рядами (рис. 32, 58). Анализ объемных моделей аниона Mo_7O_{24} и первичного кристалла оксида алюминия показал, что имеется геометрическое соответствие межатомных расстояний на плоскостях этих компонентов. На рис. 58 схематически показано размещение частицы Mo_7O_{24} на поверхности γ-Al_2O_3. Из схемы видно, что эти Mo-частицы могут образовывать и цепочки и островки. Моноанионы MoO_4^{2-} по причине их небольшого количества на носителе не рассматриваются. На рис. 58 г показаны атомы кислорода и гидроксилы поверхности первичного кристалла Al_2O_3 в разрезе по плоскости (010), а также показан план расположения частицы Mo_7O_{24} на этой поверхности.

Считаем, что высокодисперсные частицы фазы Mo_7O_{24} (~10Å) взаимодействуют с носителем по правилам эпитаксиального наращивания. В связи с тем, что структура Al_2O_3 построена из элементарных структурных единиц, которыми являются AlO_6-октаэдры, и молибденоксидная фаза тоже состоит из MoO_6-октаэдров, то последнюю можно считать

продолжением решетки оксида алюминия. Объемная модель рис. 58 д показывает, что кристаллит Mo_7O_{24} имеет плотную гексагональную упаковку анионов O^{2-} как и поверхность носителя. Видно, что кристаллит плотно примыкает к поверхности Al_2O_3.

Образование химических связей Mo–O–Al с носителем приводит к еще большему искажению Mo-октаэдров и еще большей вероятности существования гидроксильных групп на поверхности кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$. Кроме всего сказанного, можно добавить, что если мы считаем Mo-кристаллит продолжением поверхности оксида алюминия, то логично допустить, что на поверхности Mo-кристаллита должны присутствовать гидроксильные группы, которые появляются взамен утраченных OH-групп оксида алюминия (схема 24).

Как следует из данных ИК-спектроскопии часть анионов Mo_7O_{24} взаимодействует с L-центрами поверхности носителя. В разделе 8 отмечалось, что на поверхности первичного кристалла Al_2O_3 в плоскости (001) льюисовские кислотные центры располагаются (в идеальном варианте) достаточно закономерными рядами. Кристаллохимический анализ кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$ и его сопоставление с моделью расположения L-центров на поверхности γ-Al_2O_3 показал, что расстояние между двумя L_2-центрами, расположенными в параллельных рядах, соответствует расстоянию между двумя гидроксилами на атомах кислорода O_1 и O_3 или O_2 и O_4 (рис.58 а), что предопределяет двухцентровое взаимодействие кристаллита с поверхностью при блокировке L_2-центров. Однако устойчивость такого полианиона на поверхности будет гораздо слабее, чем в случае образования четырех или более связей Al–O–Mo.

Из рис. 58д (правая часть) видно, что кристаллит $Mo_7O_{24}H_n$ не плотно примыкает к поверхности носителя, он как бы приподнят над ней. Видно, что в центре, а тем более на краях кристаллита, существует свободное пространство, которое доступно для частиц, размер которых соизмерим с размерами аниона кислорода. К таким частицам можно отнести молекулы H_2O, анионы OH^-, F^-. Молекула воды, являясь электронейтральным образованием, не может вытеснить полианион Mo_7O_{24} с L-центров. При обработке же образца щелочным раствором (табл.11) происходит реакция анионного обмена. Анионы $(OH)^-$, имея доступ к структуре, изображенной на рис. 58 д вытесняют (замещают) полианион Mo_7O_{24}. В результате этой реакции восстанавливается первоначальная структура L-центров. В то же время к структуре, изображенной в левой части рис. 58д (правая часть), плотно прилегающей к

поверхности Al_2O_3, нет доступа для ионов $(OH)^-$, чтобы провести ионное замещение. Исследование формирования системы Mo/Al_2O_3 методами ИК- и КР-спектроскопии дает основание сделать следующие выводы. Строение гидроксильного покрова оксида алюминия, включая внерешеточные катионы алюминия, позволяет считать, что геометрия расположения ОН групп носителя является основным фактором, который предопределяет структуру поверхностного Mo-оксидного слоя. Mo-компонент в концентрации до 8-10% может быть представлен в виде цепочек и островков из частиц Mo_7O_{24}, а при концентрациях более 10% (по MoO_3) формируются n-этажные полимерные соединения, которые в результате термообработки трансформируются в кристаллиты MoO_3, которые не имеют химической связи с Al_2O_3, поскольку легко отмываются водой.

Подведем коротко итоги физико-химических исследований состояния молибденоксидных структур на Al_2O_3. При концентрациях Mo-компонента от 0,5 до 10-12% на поверхности γ-Al_2O_3 присутствуют формы MoO_4^{2-} и $Mo_7O_{24}^{6-}$, связанные с носителем химическими связями Al–O–Mo. Островковый характер распределения Mo-компонента по поверхности носителя, наблюдаемый рядом исследователей, мы объясняем присутствием кристаллов Mo_7O_{24}. Возможно также присутствие некоторого количества более сложных Mo-структур.

При концентрациях Mo-компонента от 10-12% и выше наблюдается формирование фазы MoO_3, не образующей с носителем химических связей. Прокаливание таких образцов при температуре ~600°C приводит к образованию фазы $Al_2(MoO_4)_3$.

Отметим, что все Mo-частицы, нанесенные на поверхность γ-Al_2O_3, находятся в мелкодисперсном состоянии с размером $d < 30$Å, поскольку они не регистрируются методом РФА. Понятно, что точные концентрации Mo-компонента при образовании тех или иных фаз установить невозможно, поскольку они будут зависеть от структуры и текстуры носителя (Syд, соотношения микро-, мезо- и макрополостей, их размеров и т.д.).

15. Взаимодействие кобальта и никеля с γ-Al_2O_3. Механизм восстановления катионов.

В связи с тем, что кобальт или никель является вторым компонентом при синтезе катализаторов гидроочистки, представляло интерес рассмотреть состояние этих металлов при взаимодействии с носителем [110].

В качестве носителя использовался образец γ-Al_2O_3 с самыми крупными размерами вторичных кристаллов (до 5 мкм). Образцы носителя пропитывались растворами азотнокислых солей кобальта и никеля, затем прокаливались при 550°С в течение 5 часов. Образцы Co/Al_2O_3 содержали по CoO 1, 2, 3, 4, 5 и 6% масс, а образцы Ni/Al_2O_3 содержали по NiO 1, 2, 4, 8, 16, 32% масс. По данным РФА все шесть образцов с кобальтом регистрировались как γ-Al_2O_3. В случае образцов с никелем при концентрациях NiO от 1 до 8% масс. включительно также регистрировался только оксид алюминия и, лишь начиная с 16% масс. NiO, наблюдалось появление фазы NiO. Кроме того, все образцы были исследованы с помощью электронографии. О характере взаимодействия между активными компонентами и носителем в образцах судили по изменению параметров пористой структуры и формы рефлекса (311) на электронограммах от вторичных кристаллов γ-Al_2O_3 в зависимости от содержания активных компонентов.

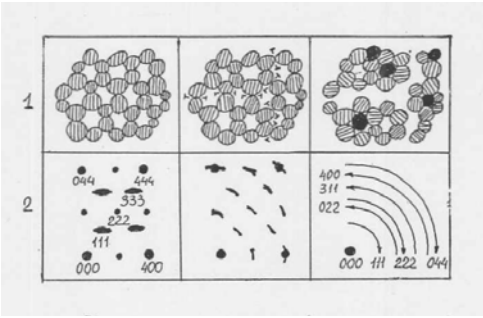
Система Co/γ-Al_2O_3. Анализ микрофотографий системы в изученном диапазоне содержаний CoO показал, что существенного изменения текстуры образцов не происходит. С ростом содержания CoO в образцах до 4% анизотропия рефлекса (311) и аналогичных рефлексов уменьшается (таблица 13), а затем при содержаниях выше 4% CoO дифракционная картина несколько изменяется.

Таблица 13. Влияние содержания CoO в алюмокобальтовых образцах на анизотропию формы рефлекса (311) γ-Al_2O_3

Содержание CoO, %масс	Отношение полуширины рефлекса (311) в продольном и поперечном направлениях
0	4
1	4
2	3
3	1,8
4	1 (образование дуг)
5	дуги
6	слияние дуг в кольцо

Рефлексы трансформируются в дуги окружности, что свидетельствует о внедрении кобальта в катионную подрешетку γ-Al_2O_3 по микротрещинам и местам с дефицитом катионов и, далее, о превращении вторичных кристаллов носителя из первоначально мозаичных монокристаллов в текстурированные поликристаллы. Каких-либо отличий рентгеновских дифрактограмм от образца к образцу при этом не обнаружено.

Изменение дифракционной картины носителя по схеме монокристалл → поликристалл (рис. 59) с одновременным сохранением его фазового состава (γ-Al_2O_3), может свидетельствовать о внедрении кобальта в решетку носителя, скорее всего в периферийные микропоры первичных частиц и присутствии отдельных катионов на поверхности, что не оказывает влияния на упаковку первичных частиц оксида алюминия.



а б в

Рис. 59. Схема превращения носителя при взаимодействии NiO с γ-Al_2O_3 (1 – текстуры, 2 – электронограммы).
а) – γ-Al_2O_3; б) – 4% NiO/ γ-Al_2O_3;
в) – 16% NiO/ γ-Al_2O_3 (темные овалы фаза NiO)
Штриховка показывает степень упорядочения атомных плоскостей.

По мере увеличения содержания CoO более 6% образуются высокодисперсные (~50Å) неупорядоченные области решетки γ-Al_2O_3, содержащие малые частицы CoO, которые начинают нарушать первоначальную упаковку первичных частиц Al_2O_3.

Система Ni/γ-Al_2O_3 [190]. При малых содержаниях NiO (до 4%) изменение тектуры не происходит, а структура изменяется также, как в системе Co/γ-Al_2O_3.

При малых концентрациях никеля взаимодействие с γ-Al_2O_3 сопровождается, как и в случае кобальта, внедрением катионов Ni^{2+} в кристаллическую решетку носителя, преимущественно в микротрещины (микропоры) с

образованием псевдошпинельных структур или $NiAl_2O_4$, или отдельных катионов на поверхности носителя. Заметные отличия текстуры от исходной наступают при содержании 8% NiO и более: вторичные кристаллы на препаратах имеют меньший размер, чем в исходном носителе, теряя при этом кристаллографическую огранку (появляются изломы, выступы и впадины). На электронограммах все отчетливее наблюдается кольцевой характер дифракционной картины. Для образцов, содержащих более 16% NiO, электронограммы относятся к кольцевому типу (рис. 59).

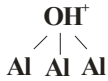
Увеличение концентрации никелевого (кобальтового) компонента более 8% масс., сопровождается появлением частиц фазы NiO размером 50-90Å, который лимитируется размерами мезополостей носителя. Формирование крупных частиц NiO возможно лишь в макропорах размером >500Å, что наблюдается лишь при относительно высоких содержаниях активного компонента (более 30% масс. NiO).

Таким образом, катионы металлов при относительно небольших концентрациях предпочитают располагаться в местах решетки первичных кристаллов оксида алюминия, где имеется дефицит катионов, преимущественно в полостях щелевидных пор и местах, где возможен обмен вводимого катиона с протоном кислотной гидроксильной группы.

Рассмотрим механизм взаимодействия катионов металлов с поверхностью оксида алюминия. Опираясь на общие положения о строении оксидов, используемых в качестве носителей для катализаторов гидрогенизационных процессов, можно утверждать, что катионы металлов, поставляемые на поверхность тем или иным способом, могут быть закреплены на ней только в том случае, если на поверхности имеются катионные гидроксилы, то есть гидроксилы с обменным протоном, когда имеется возможность катионного обмена. В качестве носителя активных компонентов нами использовался оксид алюминия, подробная характеристика которого приведена в первой части монографии.

Рассмотрим природу взаимодействия гидрирующего металла, в нашем случае – никеля, с поверхностью оксида алюминия. Пропитка оксида алюминия водным раствором нитрата никеля небольших концентраций (4-6% NiO) и последующее прокаливание при 500°С приводит к следующим результатам. Данные ДТА свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов и образовании новых фаз. По-видимому, катионы никеля находятся на поверхности в адсорбированном состоянии. Наиболее «удобным местом» для размещения катионов металлов является грань (201) первичного кристалла

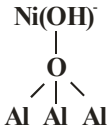
оксида алюминия, на которой расположены катионообменные гидроксилы 3-го типа



с обменным протоном.

В процессе термолиза комплекса $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в газовую фазу выделяются пары $2 \cdot HNO_3$ и HOH, а на поверхности в результате катионного

обмена появляется структура:



Внерешеточный катион никеля играет роль льюисовского кислотного центра – L-центра, также как и внерешеточный катион алюминия на поверхности оксида алюминия.

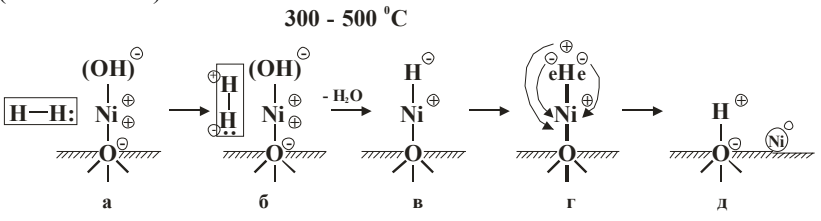
Кроме появления катионов никеля на поверхности, наблюдалось проникновение катионов никеля в места дефицита катионов в оксиде алюминия, имеющихся в щелевидных порах. Методом ЭСДО этот эффект регистрировался надежно и интерпретировался как образование псевдошпинели [183].

Итак, при концентрациях Ni(Co)-компонента 4-6% масс. часть металла находится в состоянии внерешеточных катионов на грани (201), другая часть занимает катионные вакансии в щелевидных микропорах, образуя псевдошпинель. В процессе термообработки на воздухе внерешеточные катионы сохраняют свои позиции. Оксидных фаз не наблюдается.

В чему приводит обработка в водороде образца, содержащего катионы никеля. После восстановления в водороде исследуемого образца при 450-480°C сигнал ФМР не обнаруживался. Лишь после термообработки образца в H_2 при 500°C в течение 2-3 часов наблюдался слабый сигнал ФМР. Эти эксперименты могут быть объяснены следующим образом. Поскольку метод ФМР регистрирует достаточно крупные частицы металла 50-70Å, то восстановление при температуре до 500°C приводило к формированию кластеров никеля размером менее 50Å. После повышения температуры и увеличения времени восстановления, мелкие частицы начинают спекаться до размеров регистрируемых методом ФМР. Слабая интенсивность сигнала указывает на небольшое количество укрупненных частиц.

Каким же образом происходит восстановление внерешеточного катиона никеля, играющего роль L-центра? Из

классической химии известно, что восстановителем является субстанция, отдающая электроны, а окислителем – субстанция, принимающая электроны. Известно, что водород является восстановителем, и при восстановлении оксидных соединений выделяется вода. Однако сам механизм восстановления катионов и оксидов остается без объяснения. В связи с этим возникает вопрос, если водород является восстановителем, то под действием каких сил или по какой причине электронейтральная молекула водорода отдает свои электроны? Рассмотрим этот процесс. Что же происходит с внерешеточными катионами никеля при восстановлении в водороде. Система, состоящая из катиона никеля и аниона $(OH)^-$, представляет собой электрический диполь Ni^+— $(OH)^-$, (схема 25 а).



(25)

Положительный и отрицательный заряды сосредоточены в центрах ионов. Известно, что катион, расположенный на поверхности твердого тела имеет электрическое поле очень большой напряженности порядка $\sim 10^8$ В/см. Считаем, что основной движущей силой процесса диссоциации молекулы H_2 является фаза поляризации.

Под влиянием электрического поля катиона электронное облако молекулы H_2 смещается и центры тяжести положительных и отрицательных зарядов расходятся, то есть возникает наведенный диполь. Взаимодействие между диполем Ni^+–$(OH)^-$ и поляризованной молекулой H_2 приводит к передаче энергии от катиона поверхности к молекуле, усилению ее поляризации и в конечном счете к диссоциации на H^+ и H^- (схема 41). Приблизительная оценка расстояний между разноименными зарядами диполя показывает, что имеется определенное геометрическое соответствие между взаимодействующими компонентами. Сумма величин радиусов катиона никеля (0,74Å) и аниона $(OH)^-$ (1,53Å) дает величину $\approx$ 2,27Å соразмерную с диаметром молекулы H_2 (~2,5Å). Взаимодействие двух электрических диполей приводит к разрушению одного из них с образованием двух заряженных частиц H^+ и H^-.

Далее протон взаимодействует с анионом $(OH)^-$ с образованием и выделением молекулы воды, а гидрид-ион компенсирует положительный заряд катиона никеля (схема 25в). Гидрид-ион представляет собой частицу, состоящую из протона и двух электронов. Два электрона полностью компенсируют заряд катиона Ni^{2+}, переводя его в состояние нейтрального атома, а протон компенсирует заряд кислорода, формируя мостиковую гидроксильную группу, которая и была на исходном носителе (схема 25г, д). При этом радиус атома никеля становится равным R=1,25Å, тогда как катион никеля имел R=0,74Å. Объемная модель первичной частицы Al_2O_3 показывает, что если расстояния между соседними катионами никеля, расположенными на грани (201) составляло ~1,2Å, то увеличение размера атома никеля до R=1,25Å приводит к непосредственному контакту между несколькими атомами никеля, что способствует легкому образованию кластера или кристаллита металлического никеля.

Температура существенно влияет на процесс восстановления катионов и образование кластера металла. Отдельный катион, находящийся на значительном расстоянии от других катионов при 280-300°C достаточно трудно перевести в нейтральный атом. Он будет даже в среде водорода оставаться в форме $Ni(OH)^-$ или NiH^-. Такое состояние никеля наблюдалось нами в системе слоистых никель-силикатов [191-193]. Часть катионов никеля была преобразована в частицы металлического никеля, а часть оставалась в форме $Ni(OH)^-$, что подтверждалось полосой поглощения 3620 $см^{-1}$ в ИК-спектре. Другое энергетическое состояние реализуется в случае нескольких близкорасположенных гидридных катионов. При соответствующей достаточно низкой температуре они могут образовать частицу (кластер) металлического никеля.

Проведя аналогию между никелем и платиной, имея в виду одинаковые размеры их атомов $R_{Ni}=R_{Pt}\approx1,35$Å [194] и используя данные [64] можно представить строение и размеры по крайней мере двух кристаллов никеля, имеющих размеры ~5,5Å и ~8,95Å, которые не обнаруживаются на поверхности носителя имеющимися методами. Кристаллиты имеют форму квадратной бипирамиды (рис. 60 а, б).

Первый имеет ребро их двух атомов и содержит 6 атомов никеля, ребро второго состоит из трех атомов и содержит 19 атомов никеля. Из сказанного становится очевидным, что никель (кобальт) имеет возможность в восстановительной среде образовать кристаллиты малых размеров на поверхности носителя. На грани (201) первичного кристалла оксида

алюминия, имеющего размеры 50-100Å, могут свободно разместиться несколько выше рассмотренных кристаллитов.

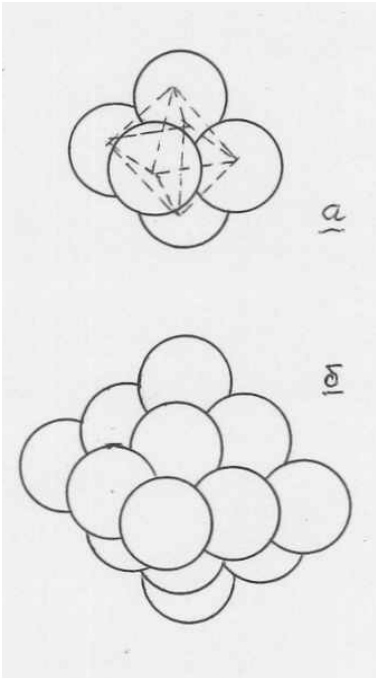


Рис. 60. Кристаллиты никеля
а) ребро состоит из двух атомов (d=5,5Å);
б) ребро состоит из трех атомов (d=8,95Å).

16.Никельмолибденовые компоненты на различных модификациях оксида алюминия

При рассмотрении механизма формирования оксида алюминия из гидроксидов (раздел 8) отмечалось, что при различных температурах обработки алюмооксидной системы происходят непрерывные и постепенные изменения структурных параметров и свойств поверхности. В связи с этим представляло интерес изучить влияние структуры и текстуры алюмооксидного носителя, полученного при данных температурах на формирование и состояние гидрирующих компонентов в алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторах гидроочистки [195-203].

Из псевдобемитного гидроксида алюминия были сформованы экструдаты, которые затем просушивались при 120°С. Затем всю массу экструдатов разделили на 5 частей, каждую из которых прокалили при одной из температур: 250, 500, 700, 900, 1100°С. После этого экструдаты носителя были пропитаны аммиачным раствором солей гептамолибдата аммония и нитрата никеля, просушены при 120°С и прокалены при 500°С в течение 4 часов в токе воздуха. Состав и физико-химические свойства катализаторов приведены в таблице 14. Видно, что повышение температуры прокалки носителя приводит к уменьшению удельной поверхности и увеличению среднего радиуса пор. Кроме того, увеличивается прочность и насыпной вес образцов.

Таблица 14. Физико-химические характеристики АНМ-образцов

Носители и образцы (Т, °С)	Условия термообработки		Фазовый состав носителя	$d_{гранул}$, мм	S, $м^2/г$, по толуолу	$r_{пор}$, нм	Химический состав, мас. %		
	Т, °С	ч					NiO	MoO_3	Al_2O_3
Носитель **1**	250	4	Псевдо-бемит	2,1	130	8,1	–	–	100,0
Образец 1 (120)	120	8		2,1			2,3	13,7	84,0
Образец 1 (500)	500	4		2,1	180	6,1	2,3	13,7	84,0
Носитель **2**	500	4	γ-Al_2O_3	2,1	210	6,6	–	–	100,0
Образец 2 (120)	120	8		2,1			2,5	13,5	84,2
Образец 2 (500)	500	4		2,1	103	10,3	2,5	13,5	84,2
Носитель **3**	700	4	γ-Al_2O_3	2,1	170	8,1	–	–	100,0
Образец 3 (120)	120	8		2,1			2,5	12,8	84,7
Образец 3 (500)	500	4		2,1	94	11,5	2,5	12,8	84,7
Носитель **4**	900	4	θ-Al_2O_3	2,1	120	11,5	–	–	100,0
Образец 4 (120)	120	8		2,1			3,7	15,4	80,9
Образец 4 (500)	500	4		2,1	56	17,9	3,7	15,4	80,9
Носитель **5**	1100	4	α-Al_2O_3	1,9	19	45,3	–	–	100,0
Образец 5 (120)	120	8		1,9			1,9	9,5	88,6
Образец 5 (500)	500	4		1,9	9	73,3	1,9	9,5	88,6

Предварительно были проведены термоаналитические исследования образцов γ-Al_2O_3, пропитанных водными растворами азотнокислого никеля и гептамолибдена аммония, а также их смесью.

На рис.61 приведены диреватограммы алюмоникелевого (АН), алюмомолибденового (АМ) и алюмоникельмолибденового (АНМ) катализаторов. Отсутствие экзоэффектов в спектрах ДТА как в алюмоникелевом, так и в алюмомолибденовом образце свидетельствует о том, что фазовых переходов и образования новых фаз в образцах не происходит.

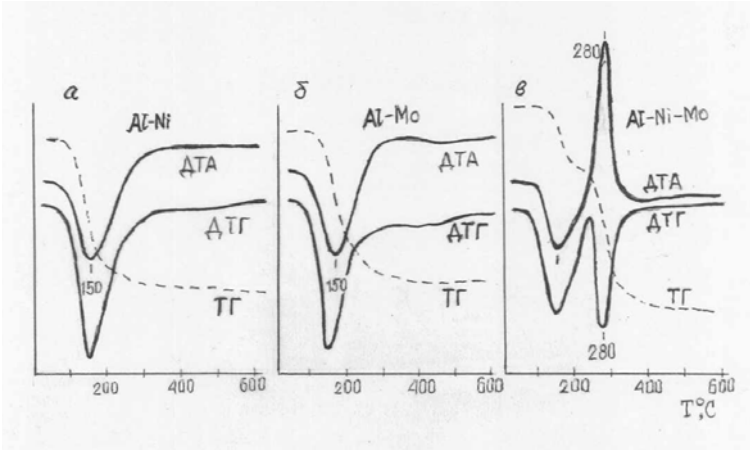


Рис. 61. Дериватограммы образцов (после пропитки просушены при 120 °С, носитель γ-Al_2O_3 (500 °С):

а) алюмоникелевого Al-Ni (4 % NiO);

б) алюмомолибденового Al-Mo (12 % MoO_3);

в) алюмоникельмолибденового Al-Ni-Mo (4 % NiO + 12 % MoO_3).

В соответствии с моделями механизмов взаимодействия этих металлов с носителем, изложенных выше, имеют место катионный (в случае никеля) и анионный (в случае молибдена) обмены. Эндоэффекты при 150°С и падение веса, наблюдающиеся на дериватограммах этих образцов, обусловлены удалением адсорбированной на Al_2O_3 воды и выделяющихся частиц при термолизе солей.

В случае одновременного присутствия солей никеля и молибдена, кроме отмеченных выше эндоэффектов, на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект при 280°С, сопровождающийся потерей веса образцом (кривая ТГ) и

соответствующим пиком на кривой ДТГ (рис. 61 в). Подобный эффект на дериватограммах АН и АМ образцов отсутствует (рис. 61 а, б). Авторы [204, 205] отмечали, что экзотермический эффект при 280-300°С в АНМ катализаторах может быть обусловлен образованием фазы никельмолибдата в катализаторах.

Величина экзоэффекта (280°С) зависит от содержания в АНМ катализаторах гидрирующих металлов. С ростом содержания MoO_3 от 12 до 25% интенсивность экзоэффекта, рассчитанная как интеграл под кривой или путем взвешивания, возрастает в 1,5-2 раза. Аналогичная закономерность наблюдается и с ростом содержания NiO в образцах.

Таким образом, можно сделать вывод, что при температуре 280-300°С происходит разложение никельмолибденовых ассоциатов, содержащих ионы OH^-, NH_4^+, NO_3^-. Это разложение сопровождается потерей веса за счет выделения H_2O, NH_3 и оксидов азота.

На рис. 62 представлены кривые ДТА высушенных при 120°С образцов АНМ катализаторов 1-5.При температуре 140°С наблюдается эндотермический эффект, связанный с выделением воды, интенсивность которого уменьшается при переходе от псевдобемита к α-Al_2O_3, что обусловлено уменьшением поверхности носителя.

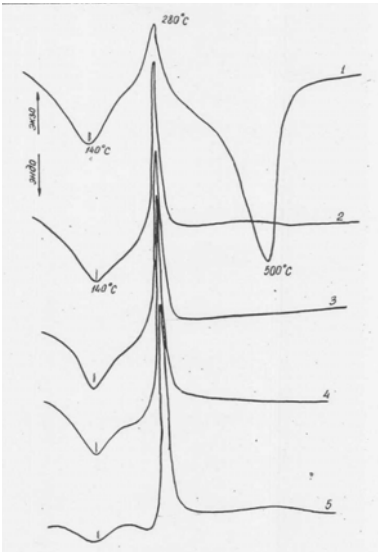


Рис.62. Кривые ДТА просушенных (120°С) АНМ катализаторов на основе: 1 – псевдобемита; 2 – γ-Al_2O_3 (500 °С); 3 – γ-Al_2O_3 (700 °С); 4 – θ-Al_2O_3; 5 – α-Al_2O_3.

Эндотермический эффект при 500°С в образце, приготовленном на основе псевдобемита, связан с разложением последнего и образованием γ-Al_2O_3 (рис. 62, кр.1).

Во всех пяти образцах наблюдается экзотермический эффект при 280°С. Интенсивность экзоэффекта в образцах 2-5 в 2-3 раза больше, чем в образце 1. Это свидетельствует о том, что в катализаторах, приготовленных на основе высокотемпературных модификаций Al_2O_3, происходит образование больших количеств никельмолибденовых соединений.

Далее были исследованы образцы 1-5 после их термообработки при 500°С. Кривая ДТА образца 1 (рис. 63, кр.1) характеризуется экзотермическим эффектом при 820°С, обусловленным взаимодействием Мо с носителем. В образцах 2, 3 интенсивность этого эффекта уменьшается.

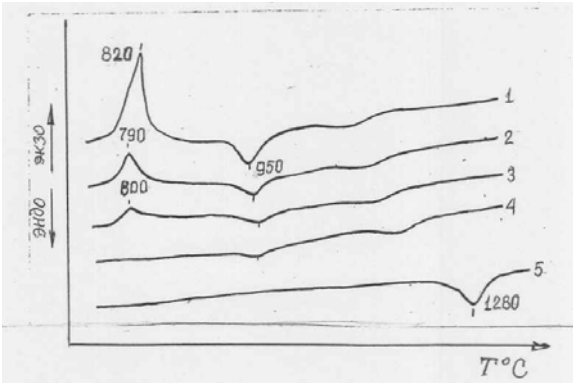


Рис.63. Кривые ДТА АНМ катализаторов, прокалённых при 500 °С, на основе носителей 1-5 таблицы 14.

На кривых ДТА всех образцов АНМ катализаторов (кроме образца, приготовленного на α-Al_2O_3) обнаруживается также эндотермический эффект при 950°С, обусловленный разрушением $Al_2(MoO_4)_3$, причем, его интенсивность уменьшается при переходе от псевдобемита к θ-Al_2O_3.

Уменьшение интенсивностей как экзо-, так и эндотермических эффектов, при изменении фазового состава носителя, свидетельствует о том, что молибден в гораздо меньшей степени взаимодействует с носителем в АНМ катализаторах, приготовленных на основе высокотемпературных фаз Al_2O_3. Отсутствие эндотермического эффекта (950°С) в образце, приготовленном на α-Al_2O_3, объясняется тем, что молибден не взаимодействует с α-Al_2O_3.

Во всех образцах АНМ катализаторов при температуре выше 800°С, наблюдаются потери веса, обусловленные удалением MoO_3, образующегося в результате разложения различных поверхностных и объемных соединений молибдена (рис.64). На кривых ДТГ при этом наблюдаются максимумы и перегибы, показывающие, что возгонка MoO_3 идет в несколько этапов. В образце АНМ катализатора, приготовленного на α-Al_2O_3, пики фиксируются наиболее четко (рис. 64, кр.5).

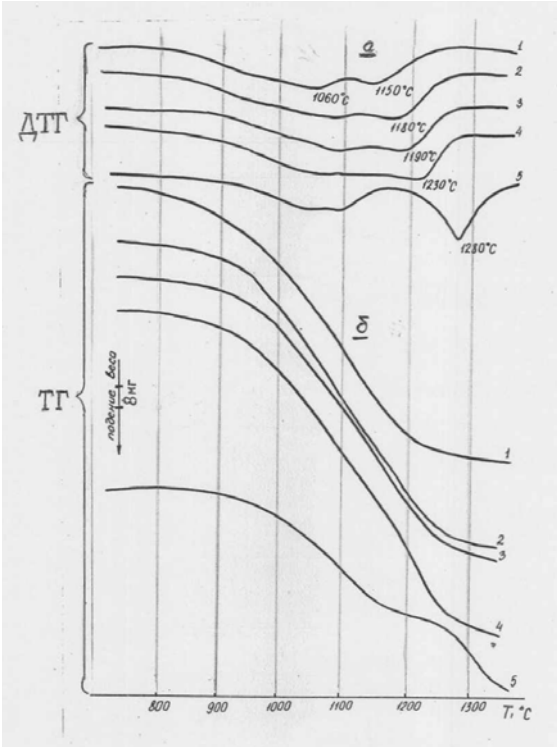


Рис.64. Кривые ДТГ (а) и ТГ (б) АНМ катализаторов, прокаленных при 500°С на основе:
1 – псевдобемита;2 – γ-Al_2O_3 (500 °С);
3 – γ-Al_2O_3 (700 °С); 4 – θ-Al_2O_3; 5 – α-Al_2O_3.

Во всех других образцах пики размыты, что свидетельствует о неоднородности образующихся соединений молибдена. Максимум последнего пика сдвигается в сторону более высоких температур в АНМ катализаторах, приготовленных на носителях разного фазового состава, при переходе от псевдобемита к α-Al_2O_3, что указывает на

образование более термостабильных никельмолибденовых соединений, не связанных с носителем. Следует отметить, что на кривой ДТГ (рис. 64 не приведена) образца кристаллического $NiMoO_4$ наблюдается узкий эндотермический эффект при 1320°С, обусловленный его разложением.

Таким образом, полученные данные указывают на образование в АНМ катализаторах алюмомолибденовых и никельмолибденовых соединений. В зависимости от фазового состояния носителя в ряду псевдобемит → γ-Al_2O_3 → θ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3 количество алюмомолибдатов в АНМ катализаторах резко уменьшается, а количество никельмолибденовых соединений возрастает.

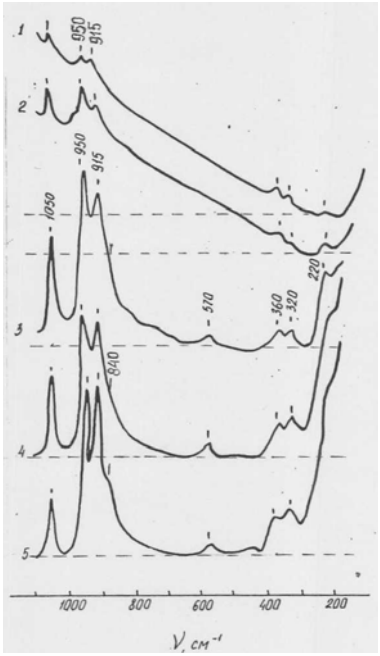
Термические эффекты при 1200-1220°С обусловлены, вероятно, разложением тройных алюмоникельмолибденовых структур. Эндотермический эффект при 1270-1380°С может быть связан с разложением соединений типа $NiMoO_4$, а смещение максимума эндоэффекта в сторону более высоких температур от образца 2 к образцу 5 можно объяснить уменьшением их дисперсности.

Далее были изучены КР спектры алюмоникельмолибденовых образцов, просушенных при 120°С (рис. 65, а).

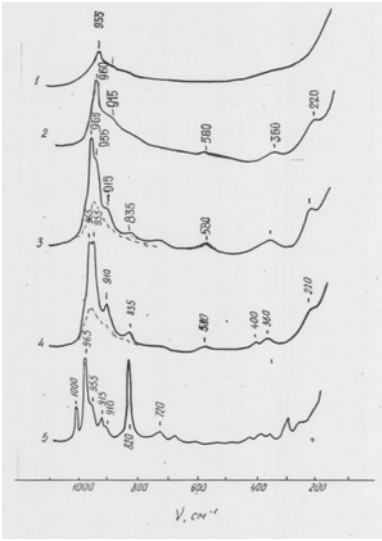
Следует отметить, что спектры КР системы Mo / Al_2O_3 и системы Mo+Ni / Al_2O_3 практически не отличаются. В последней системе имеет место лишь небольшое уширение полос.

В спектрах всех образцов наблюдаются близкие по положению и относительной интенсивности полосы: 1050, 950, 915 $см^{-1}$ с низкочастотным плечом 880, 570, 360, 320, 220 $см^{-1}$. Полоса 1050 $см^{-1}$ обусловлена колебаниями анионов NO_3^-, остальные же полосы принадлежат соединениям молибдена. Интенсивность полосы 1050 $см^{-1}$ уменьшается относительно интенсивности полосы 950 $см^{-1}$ от образцов 1, 2 к образцам 3, 4, 5. соотношение интенсивностей полос 950 и 915 $см^{-1}$ изменяется от образца, приготовленного на α-Al_2O_3, к образцу, приготовленному на бемите. Положение интенсивных полос, связанных с валентными колебаниями связей Mo–O, спектров КР непосредственно связано со степенью полимеризации образующихся соединений молибдена. При увеличении степени полимеризации соединений молибдена эти полосы сдвигаются в высокочастотную область.

Анализ спектров КР образцов 1-5 (рис. 65, а) свидетельствует о том, что во всех образцах присутствуют два соединения молибдена с различными степенями полимеризации.



а



б

Рис.65. Спектры КР АНМ катализаторов, термообработанных при 120 (а) и 500°С (б), приготовленных на:
1 – бемите; 2 – γ-Al_2O_3 (500°С);
3 – γ-Al_2O_3 (700°С); 4 – θ-Al_2O_3; 5 – α-Al_2O_3.

Полосы 950, 570, 360, 220 $см^{-1}$ соответствуют положениям полос анионов $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ в водном растворе. Следовательно, можно полагать, что одно из образующихся в образцах соединений состоит из агрегатов, близких по составу к анионам $[Mo_7O_{24}]^{6-}$. Полосы же 915 и 320 $см^{-1}$ близки по положениям полосам тетраэдрических анионов MoO_4^{2-} в водном растворе (900, 840, 320 $см^{-1}$), что дает основание предполагать, что второе образующееся соединение в образцах 1-5 (120°С) состоит из агрегатов, имеющих в своем составе тетраэдры MoO_4^{2-}. Некоторое отличие спектров КР соединений молибдена от соединений спектров анионов молибдена в водных растворах, по видимому, связано с взаимодействием соединений молибдена с никелем.

При переходе от спектров образцов 1, 2 к спектрам образцов 3, 4 и 5 (120°С) наблюдается постепенное сужение спектральных полос, которое обусловлено возрастанием степени упорядоченности структуры образующихся молибденовых соединений. Это, вероятно, связано с уменьшением, а в случае α-Al_2O_3 – отсутствием взаимодействия молибденовых соединений с поверхностью носителей, что обусловлено уменьшением количества реакционноспособных ОН-групп. В образцах 1 и 2 (120°С), приготовленных на бемите и γ-Al_2O_3, наблюдается сильная люминесценция, проявляющаяся в резком увеличении наклона фоновой линии в коротковолновой области спектра (рисунок 65, а, кривые 1, 2). Появление люминесценции в спектрах КР образцов 1 и 2 связано с присутствием на их поверхности структурных ОН-групп. Люминесценция несколько уменьшается от образца 1 к образцу 2 и наблюдается слабо в образце 3 (120°С). В образцах же 4, 5, приготовленных на θ- и α-Al_2O_3, люминесценция практически отсутствует, что указывает на весьма малое количество оставшихся гидроксилов на поверхности высокотемпературных форм оксида алюминия.

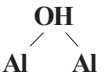
Если приять во внимание условную линию фона (пунктир) образца 5, у которого отсутствует люминесценция, за точку отсчета, то угол наклона фоновой линии спектра может служить мерой люминесценции или мерой относительного количества гидроксилов участвующих в люминесценции. Оценка пиковой интенсивности характеристических полос 950 и 915 $см^{-1}$ за вычетом люминесценции показывает (с учетом изменения Syд. образцов), что на всех образцах присутствует примерно равное количество как анионов MoO_4^{2-}, так и анионов $Mo_7O_{24}^{6-}$. Поскольку при 120°С комплексы солей никеля и молибдена не разрушаются, поэтому еще не

происходит образование химических связей Al–O–Mo этих компонентов с носителем и друг с другом.

Спектры КР, полученные с разных точек (размером ~1 мкм^2) среза экструдатов образцов, термообработанных при 120°С, показали довольно равномерное распределение образующихся соединений молибдена и нитрата никеля в объеме экструдата.

Опираясь на модели кристалла бемита (рис.17) и γ-Al_2O_3 (рис.32), спектры КР образцов первой серии (после 120°С) можно объяснить следующим образом. Как следует из рис. 17 и раздела 4, на поверхности бе-

мита в наибольшем количестве присутствуют гидроксилы второго типа



Так как исходный бемит был обработан при 250°С (таблица 14), то в соответствии с данными раздела 7, поверхностные гидроксилы сохраняются, уменьшается лишь количество Н-связанных межслоевых (межпакетных) гидроксилов.

Исходный носитель образца 2 представляет собой γ-Al_2O_3 или бемит, прокаленный при 500°С. Из модели оксида алюминия следует, что на поверхности кристалла γ-Al_2O_3 сохранились «бемитные» гидроксилы. Количество этих гидроксилов уменьшилось незначительно, за счет катионного обмена при выходе катионов алюминия на поверхность и образования льюисовских кислотных центров, которые являются носителями основных центров – анионов OH^-.

На основании изложенного и того факта, что люминесценция на образцах 1 и 2 практически одинаковая, как и вид КР спектров этих образцов, считаем, что за люминесценцию ответственны гидроксилы второго типа. Надо отметить, что присутствие компонентов никеля и молибдена при 120°С не сказывается на состоянии гидроксильного покрова обоих носителей.

После обработки оксида алюминия при 700°С на образце 3 гидроксильный покров существенно обедняется за счет дегидроксилирования и за счет выхода на поверхность наибольшего количества катионов алюминия. В связи с этим люминесценция образца сильно ослабляется.

Рассмотрим УФ спектры изучаемых образцов. В УФ-части спектров ЭСДО образцов 1-5 (120°С) наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения (п.п.) с максимумами в области 40 000 – 34 000 см$^{-1}$ (рис.66). Эти п.п.

обусловлены переносом заряда в кислородсодержащих комплексах Mo^{6+} [206, 208]. Меньшая интенсивность п.п. в образце 5 по сравнению с другими образцами связана с меньшей концентрацией молибдена в этом катализаторе.

Электронные переходы в ионах Ni^{2+} характеризуются п.п. при 24 000 $см^{-1}$ (переход $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_1$ (p) Ni (Oh)) и в области 17 000 – 12 000 $см^{-1}$ (переход $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_1$ (F) Ni (Oh)) [208].

Первая п.п. имеет различную интенсивность в образцах. Она расположена на склоне более интенсивной п.п. переноса заряда в кислородных соединениях молибдена, вследствие этого точные параметры и форму линии определить не удается.

Характерные параметры для катализаторов (120°C) имеет п.п. перехода $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_1$ (F) (рис. 67, а). Максимум п.п. для образцов 1-4 наблюдается при 14 300 $см^{-1}$. Он характерен для частично гидроксилированных ионов Ni^{2+}(Oh), взаимодействующих с поверхностью и анионами MoO_4^{2-} [181, 208], что сказывается на положении полос КР в спектрах анионов молибдена. Данная п.п. для образца 5 имеет плечо при 12 800 $см^{-1}$.

Расщепление п.п. может быть связано с искажением октаэдрической симметрии иона никеля за счет внедрения в координационную сферу иона Ni^{2+} ионов MoO_4^{2-} и образованием полимолибдатных соединений никеля. Таким образом, в образце 5 образуется большее количество никельмолибденовых ассоциатов уже на стадии синтеза и прогрева при 120°C. Изучение процесса образования фазы $NiMoO_4$, проведенное нами, показало, что «прообраз» этой фазы начинает формироваться уже на стадии взаимодействия кристаллогидратов солей. Окончательное формирование фазы $NiMoO_4$ происходит после прокаливания при 300°C.

На рисунке 65, б представлены спектры КР образцов 1-5 после прокаливания при 500°C. Спектры КР образцов 1, 2 (500°C) содержат полосу 955 $см^{-1}$ с широким низкочастотным плечом, а также более слабые полосы 580, 360 и 220 $см^{-1}$. Эти полосы принадлежат соединениям типа $NiMoO_4$ и Mo_7O_{24}. Образцы 1, 2 имеют большую удельную поверхность и узкие поры по сравнению с образцами 3, 4, 5, что способствует образованию большего количества поверхностных соединений молибдена, непосредственно связанных с носителем, которые имеют несколько деформированную структуру благодаря образованию связей Mo–O–Al. Полосы спектров КР образцов 1,2 уширены и малоинтенсивны, причем в большей степени в образце 1, чем в образце 2. Следовательно, можно полагать, что в образце 1 образуется больше поверхностных полисоединений молибдена, чем в образце 2. Следует отметить,

что образец 1 (500°С) по сути представляет собой γ-Al_2O_3, полученный при 500°С, но в присутствии соединений никеля и молибдена. Поэтому КР спектры 1 и 2 рис. 65, б имеют отличия. В образце 2 уже присутствует фаза $NiMoO_4$, что подтверждается данными дериватографии. Оксид алюминия, полученный при 500°С, имеет достаточно большое количество щелевидных микропор «поглощающих» значительное количество никеля, с образованием псевдошпинели.

В прокаленных образцах люминесценция резко уменьшается. Для образца, приготовленного на γ-Al_2O_3, это связано с взаимодействием структурных ОН-групп, связанных с двумя атомами алюминия, с анионами молибдена; то есть произошло наслаивание Мо-фазы на поверхность оксида алюминия (см.раздел 14).

По сравнению со спектрами образцов 1, 2 полосы спектров образцов 3, 4 более интенсивны и их полуширина в области валентных колебаний Мо–О уменьшается. Спектр образца 3 (носитель γ-Al_2O_3, прок. 700°С) содержит интенсивную полосу 965 $см^{-1}$ с плечом 955 $см^{-1}$ и полосы 915, 835, 720, 580, 400, 360, 220 $см^{-1}$. Спектр образца 4 мало отличается от спектра КР предыдущего образца: в нем наблюдается интенсивный дублет 965, 955 $см^{-1}$ и полосы 910, 835, 580, 400, 360, 200 $см^{-1}$. Дублет 965, 955 $см^{-1}$ и полосы 910, 835, 400, 360 $см^{-1}$ принадлежит β-фазе $NiMoO_4$ [209]. Полоса 965 $см^{-1}$ в спектре КР образца 3, вероятно, связана с молибдатным соединением, близким по структуре к α-фазе $NiMoO_4$ [209]. Полосы 965, 955, 910 $см^{-1}$ в спектрах образцов 3, 4 перекрываются с широкой полосой 955-960 $см^{-1}$ (пунктир), характерной для поверхностных соединений молибдена Mo_7O_{24}.

Спектр образца 5 содержит хорошо разрешенные полосы, принадлежащие α-фазе $NiMoO_4$ (965, 915, 720 $см^{-1}$), MoO_3 (1000, 820 $см^{-1}$) и молибдатному соединению со структурой, близкой β-фазе $NiMoO_4$ (плечо 955, плечо 910 $см^{-1}$).

Носитель образцов 2-5 – оксид алюминия – претерпевает при ступенчатом прокаливании от 500 до 1100°С структурные изменения: из γ-Al_2O_3 образуется α-оксид алюминия. В результате этих изменений происходит уменьшение удельной поверхности, увеличение среднего радиуса пор. Изменение кристаллической решетки оксида алюминия сопровождается изменением состояния гидроксильного покрова поверхности. В образцах 1, 2, носители которых имеют большое количество реакционноспособных ОН-групп на своей поверхности (о чем свидетельствует люминесценция в спектрах воздушно-сухих образцов 1, 2; см. рисунок 65, а, кривые 1, 2), образуются при прокалке 500°С в основном соединения молибдена типа

кристаллита Mo_7O_{24} или более сложные (n-этажные) структуры из этих кристаллитов, связанные с поверхностью оксида алюминия связями Al–O–Mo. В образцах 3 и 4 количество связанных с поверхностью полисоединений молибдена резко уменьшается, поскольку на поверхности γ-Al_2O_3 (прок. 700°C) и θ-Al_2O_3 реакционноспособных OH-групп становится мало (едва заметная люминесценция в воздушно-сухом образце 3; см. рисунок 65, а, кривые 3, 4). Уменьшившаяся удельная поверхность и возросший радиус пор в носителях образцов 3, 4 способствуют образованию объемного молибдатного соединения, близкого по структуре к β- $NiMoO_4$, не связанного с поверхностью носителя.

Вследствие малой удельной поверхности и большого радиуса пор α-Al_2O_3 в образце 5, по всей видимости, нет поверхностных полисоединений молибдена, а образуются только объемные фазы: MoO_3, α-$NiMoO_4$ и молибдатное соединение, близкое по структуре β- $NiMoO_4$, не имеющие химических связей с оксидом алюминия.

Запись спектров КР с различных точек (размером ~1 мкм^2) среза экструдатов показала, что образующиеся фазы в прокаленных при 500°C образцах 1-5 распределены равномерно в объеме экструдата.

При 700°C щелевидные микропоры в оксиде алюминия исчезают, поэтому псевдошпинельных структур практически не обнаруживается. На таком носителе 3 гидроксильный покров значительно обеднен. В связи с этим количество Mo-структур, связанных с поверхностью носителя, уменьшается, а объемных структур – возрастает. Следует отметить, что интенсивность полос характерных для аниона MoO_4^{2-} 915 и 320 см$^{-1}$ на образце 3 (γ-Al_2O_3 – 700) сильно уменьшается. Считаем, что на этом образце, имеющем максимальное количество L-центров, происходит взаимодействие анионов MoO_4^{2-} с этими L-центрами по схеме 23.

Рассмотрим данные электронной спектроскопии диффузного отражения. После прокаливания образцов при 500°C в спектрах ЭСДО наблюдается батохромный сдвиг п.п. переноса заряда в кислородсодержащих соединениях молибдена (рис. 66). Изменения в положении п.п. связаны с агрегацией оксидных соединений Mo на поверхности. Увеличение поглощения в области 32 000 – 29 000 см$^{-1}$ может быть обусловлено также образованием в ходе прокаливания некоторого количества объемных соединений молибдена, в частности MoO_3 и $NiMoO_4$ [8].

В спектре прокаленного при 500°C образца 1 наблюдается характерный дублет с максимумами 16 800 и 15 800 см$^{-1}$ (рис.

67, б). Эти п.п. обусловлены тетраэдрически координированными Ni^{2+}. Электронное состояние никеля соответствует Ni^{2+} (Td) в шпинели $NiAl_2O_4$ [181, 208]. Это указывает на то, что в данном образце значительная доля Ni^{2+} в ходе прокаливания образует соединения с носителем типа алюмоникелевой псевдошпинели. Слабые перегибы при 14 000 и 13 000 $см^{-1}$ в спектре образца 1, вероятно, обусловлены некоторым количеством соединений Ni^{2+}(Oh), составе поверхностных никельалюмомолибдатов и никельмолибдатов.

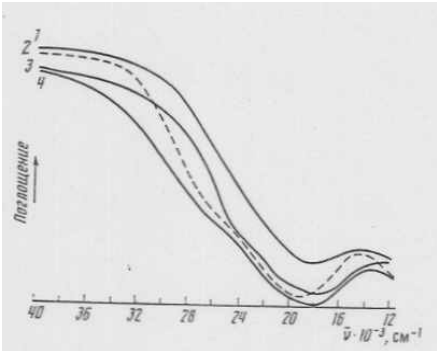


Рис.66. Спектры ЭСДО образцов 2 и 5, прогретых при 120°С (1, 3) и 500°С (2, 4)

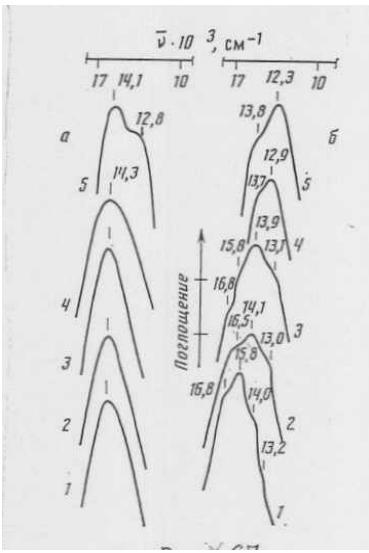


Рис.67.Спектры ЭСДО образцов 1-5 АНМК, прогретых при 120°С (а) и 500°С (б)

Анализ п.п. в области 17 000 – 12 000 $см^{-1}$ (рис. 67, б) дает детальную информацию о природе соединений никеля, образующихся в прокаленных катализаторах. Видно, что для исследуемых п.п. в спектрах образцов 1-5 наблюдается закономерный сдвиг максимума от 15 800 до 12 300 $см^{-1}$. Если в спектре образца 1 дублет 16 800 – 15 800 $см^{-1}$ от Ni^{2+} (Td) наблюдается отчетливо, то в спектре образца 2 сигнал представлен плохо разрешенной п.п. ~16 500 $см^{-1}$. В спектре же образа 3 линия Ni^{2+} (Td) проявляется в виде слабых перегибов на высокочастотном склоне исследуемой п.п, а в образцах 4, 5 вообще не проявляется. Таким образом, чем выше температура прокаливания носителя, тем меньше образуется алюмоникелевых шпинельных соединений. По-видимому, при прокаливании псевдобемита и формировании структуры Al_2O_3, в присутствии металлов значительная доля ионов металлов диффундирует в носитель. В случае образца 2 сильная дефектность и подвижность решетки носителя способствует диффузии ионов металлов в носитель при прокаливании с образованием псевдошпинельных соединений на периферии кристаллов носителя. В образце 3, приготовленном на γ-Al_2O_3 (700°С) с более низкой дефектностью структуры, диффузия ионов в носитель почти не происходит, так как микротрещин в кристаллах Al_2O_3 практически не остается. При приготовлении катализаторов с использованием в качестве носителей высокотемпературных модификаций, имеющих стабильную и упорядоченную кристаллическую структуру, прокаливание катализатора при 500°С не приводит к образованию шпинелеподобных соединений металлов с носителем.

Наблюдаемая в спектрах образцов 2-4 п.п. Ni^{2+} (Oh) связана с поверхностными соединениями никеля с молибденом и алюминием. Анализ образовавшихся соединений по спектральному положению этой п.п. в катализаторах можно провести, исходя из параметров п.п. перехода $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_1$ (p) Ni^{2+} (Oh) в алюмоникелевых и никельмолибденовых структурах. В спектре инвертной алюмоникелевой шпинели максимум п.п. Ni^{2+} (Oh) наблюдается при 17 000 – 17 500 $см^{-1}$ [208], в кристаллическом никельмолибдате – при 13 000 – 12 800 $см^{-1}$ [210]. Можно полагать, что при синтезе катализаторов образуются поверхностные оксидные алюмоникельмолибденовые соединения Ni^{2+}(Oh) различного состава со смешанным лигандным окружением. По правилу среднего окружения положение п.п. определяется средней по всем лигандам величиной D_q [211]. Поэтому в зависимости от количества в координационной сфере Ni^{2+} кислородных лигандов алюминия или молибдена максимум п.п будет

находиться между параметрами полос индивидуальных кристаллических веществ. На этом основании можно полагать, что в образцах 2, 3 в основном образуются поверхностные алюмоникелевые и алюмоникельмолибденовые ассоциаты,причем координационная сфера Ni^{2+}(Oh) в образце 2 больше обогащена алюминием, чем в образце 3. Это логично объясняется на основании модели строения оксида алюминия. Катионы никеля имеют возможность путем катионного обмена с протонизированными гидроксилами 3-го типа разместиться на плоскости (201) первичного кристалла. На ребре, соединяющем плоскости (201) и (100), располагаются анионы молибдена Mo_7O_{24}. В связи с этим имеется благоприятная возможность одновременного образования координационных связей катиона никеля как с молибденовыми, так и с алюмооксидными структурами.

По мере повышения температуры прокаливания оксида алюминия до 700°С происходит сращивание клиновидных пор, миграция катионов алюминия как в первичном кристалле, так и во вторичных частицах, приводящее к уплотнению вторичных частиц, что отражается на уменьшении удельной поверхности и увеличении радиусов пор. Объединение первичных кристаллов сопровождается уменьшением количества плоскостей (201), а вместе с этим уменьшением количества никеля на поверхности носителя.

Параметры п.п. в спектре образца 4 (θ-Al_2O_3) соответствуют параметрам п.п. Ni^{2+}(Oh) в спектре никельмолибдата $NiMoO_4$. Смещение максимума п.п. в образце 5 до 12 300 $см^{-1}$ связано с тем, что при избытке молибдена по сравнению со стехиометрическим никельмолибдатом в катализаторе образуются кристаллические фазы, представляющие собой твердые растворы никеля в MoO_3. Включение во вторую координационную сферу иона никеля кислородных анионов молибдена вызывает батахромное смещение п.п. по сравнению с никельмолибдатом. В подтверждение сделанных выводов были синтезированы смешанные изополимолибдаты никеля и алюминия, а также никельмолибденовые соединения с избыточным содержанием молибдена. Параметры спектров Ni^{2+} (Oh) этих структур были близки к параметрам спектров Ni^{2+} (Oh) в образцах 2, 3 и 5 соответственно.

Таким образом, в зависимости от температуры предварительного прокаливания носителя – оксида алюминия – в АНМ-катализаторах возможно образование различных фаз. В АНМ-образцах, термообработанных при 120°С, образуются два типа соединений с различной степенью агрегации структурных

фрагментов. Первое соединение близко по структуре к анионам $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, а второе образовано анионами MoO_4^{2-}. Эти соединения не вступили в химическое взаимодействие с поверхностью, о чем свидетельствует люминесценция образцов.

При нанесении молибдена и никеля на псевдобемит или γ-Al_2O_3 (500°C) при прокаливании образуются заметные количества неактивных соединений никеля и молибдена, располагающихся в микропорах γ-Al_2O_3 (500°C) и недоступных для молекул-реактантов. На образцах носителей 1 и 2, поверхность которых обогащена гидроксильными группами, после взаимодействия с анионами MoO_4^{2-} и $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ при 500°C присутствуют полисоединения молибдена, образующие связи Mo–O–Al с носителем. Надо отметить, что гидроксильные группы на поверхности алюмооксидного носителя (в соответствии с моделями бемита и γ-Al_2O_3) располагаются закономерными рядами, расстояние между которыми равно ~5Å [188]. По-видимому, сначала при обмене гидроксилов одного ряда на анионы молибдена формируются молибденкислородные цепочки (зафиксированные РФА), которые затем смыкаются между собой, образуя полимерное соединение.

На образце 3, на котором гидроксильный покров обеднен, его взаимодействие с анионами молибдена приводит к образованию меньшего количества молибденовых полисоединений, связанных с носителем через гидроксилы 2-го типа. Наряду с этим происходит взаимодействие полианионов молибдена с другими центрами, что мы объясняем появлением на поверхности носителя (700°C) значительного количества внерешеточных катионов алюминия (L-центров), которые имели свои анионные гидроксилы. Внерешеточные катионы алюминия также имеют свою определенную закономерность в расположении на поверхности (см. раздел 8). Взаимодействие с анионами молибдена происходит по схемам 23, 24. Катионы никеля взаимодействуют с поверхностными анионами молибдена.

В прокаленных (500°C) АНМ образцах, приготовленных на носителях (γ-Al_2O_3 (700°C) и θ-Al_2O_3), имеющих пористую структуру, промежуточную между γ-Al_2O_3 (500°C) и α-Al_2O_3, в основном образуется молибдатное соединение, близкое по структуре β-фазе $NiMoO_4$, и меньшее количество полисоединений молибдена. В образце, имеющем крупнопористую структуру (носитель α-Al_2O_3), в основном образуются объемные фазы: α-$NiMoO_4$, MoO_3 и молибдатное соединение, близкое по структуре к β-фазе $NiMoO_4$.

17. Оксидные Ni–Mo структуры на γ-Al_2O_3

С целью получения максимальной информации об оксидных Ni–Mo компонентах на поверхности оксида алюминия, включая их структурно-фазовые состояния и природу связи с носителем, нами, кроме рентгеноструктурного анализа, были использованы методики экстрактивного разделения активных компонентов оксидного катализатора, КР- и УФ-спектроскопия [214, 215].

Известно, что оксидные АНМ катализаторы имеют неоднородный фазовый состав; Ni и Mo-компоненты распределены в них неравномерно. Имеются сведения, что эти компоненты можно разделить подходящими растворителями [212, 213]. Поэтому при изучении АНМ оксидных катализаторов, для повышения информативности, нами был использован прием экстрактивного разделения компонентов водной и водно-аммиачной обработкой. Были изучены АНМ системы, приготовленные методом пропитки. В качестве примера рассмотрим АНМ катализатор, представленный в таблице 15. После пропитки носителя – γ-Al2O3 гептамолибдатом аммония (ГМА) и нитратом никеля (НН) катализатор после сушки при 120°С был прокален при 500°С.

В таблице 15 представлены результаты количественного элементного анализа образцов до и после экстракции. После водной экстракции исходного оксидного катализатора количество никеля убавилось незначительно, в то время как молибдена стало вдвое меньше. Это означает, что примерно половина Mo-структур не связана с носителем химическими связями и легко отмывается водой. Следовательно, часть никеля (0,7% масс.NiO) входила в состав Mo-структур, экстрагированных водой. Количество удаляемого Mo возрастает после обработки катализатора 1N раствором аммиака, тогда как количество Ni остается без изменения.

Таблица 15. Химический состав образца АНМ катализатора

Способ приготовления катализатора	Содержание оксидов Ni и Mo, %масс.					
	Исходный образец		Образец после водной экстракции		Образец после водно-аммиачной экстракции	
	NiO	MoO_3	NiO	MoO_3	NiO	MoO_3
Пропитка γ-Al_2O_3 раствором (ГМА+НН)	4,5	16,8	3,9 (3,8)	8,6 (8,2)	3,9 (3,8)	3,0 (2,9)

Примечание: в круглых скобках даны значения, вычисленные по данным анализа водных экстрактов.

Независимо от содержания молибдена и никеля (кобальта) и способа приготовления АНМ катализатора после его прокаливания при 500-550°С на рентгеновских дифрактограммах образцов наблюдаются только пики фазы γ-Al_2O_3. Это означает, что структуры (фазы), находящиеся на носителе, имеют размеры менее 30-40 Å. Методы оптической спектроскопии (КРС, ЭСДО) четко регистрируют фазу NiMoO4, кристаллиты $Mo_7O_{24}Hn$ и более сложные анионы, а также тетраэдрические частицы MoO_4H_2.

Только после термообработки катализатора при 600°С в спектрах РФА появляются фазы $NiMoO_4$ и $Al_2(MoO_4)_3$. Первая образовалась за счет спекания мелкодисперсных частиц $NiMoO_4$ и уменьшения поверхности носителя. При увеличении температуры обработки до 700-800°С количество фазы $NiMoO_4$ возрастает. Носитель γ-Al_2O_3, полученный при 500°С, как показано в разделах 8, 10, имеет в первичных частицах щелевидные поры, размером 10-20Å. Поверхность этих пор покрыта ОН группами. При попадании в такую пору Мо-тетраэдров и последующей термообработке происходит встраивание этих тетраэдров в структуру поры с образованием $Al_2(MoO_4)_3$. Поскольку эта структура фиксируется методом РФА, то это означает, что ее размер составляет более 30Å. Это вполне реально, так как размер первичных кристаллов Al_2O_3, используемых нами, имел величины 60-100Å и более, и щелевидная пора может простираться вдоль всего первичного кристалла.

Отметим еще один важный экспериментальный факт. Дифрактограммы образца катализатора после водно-экстрактивной обработки идентичны дифрактограммам γ-Al_2O_3. Последующая высокотемпературная обработка катализатора при 600-950°С не приводила к кристаллизации каких-либо фаз активных компонентов, несмотря на то, что в катализаторах после водного экстрагирования оставалось еще значительное количество Ni–Mo компонентов (см. таблицу 15). Это однозначно свидетельствует об образовании прочных связей оставшихся структур с носителем. Оксиды никеля в катализаторе не обнаружены.

Отметим, что в общем случае в АНМ системах, прокаленных при 550°С, содержащих повышенные количества активных компонентов (12% NiO и 24% MoO_3), возможно также присутствие кристаллических соединений NiO, MoO_3, $NiMoO_4$ и $Al_2(MoO_4)_3$, которые фиксируются методами рентгенографии.

Спектры КР исследуемого катализатора (таблица 15) представлены на рис. 68. В спектре исследуемого катализатора (кривая 1) присутствуют полосы, характерные для структуры

$NiMoO_4$ (965, 955, 910, 835, 400 $см^{-1}$), полианиона молибдена $Mo_7O_{24}^{6-}$ (950, 570, 360 и 220 $см^{-1}$) и аниона MoO_4^{2-} (910, 320 $см^{-1}$).После водной обработки образца интенсивность полос $NiMoO_4$ резко уменьшилась и более четко стали проявляться полосы $Mo_7O_{24}^{6-}$ и аниона MoO_4^{2-} (кривая 2). Следовательно, водная экстракция приводит к удалению объемных никель-молибдатных структур, не связанных с носителем. Поверхностные полисоединения молибдена, связанные с оксидом алюминия, сохраняются. Дополнительная водно-аммиачная обработка катализатора приводит к еще большему уменьшению интенсивности полос, характерных для полианионов молибдена (кривая 3). Эти данные свидетельствуют об очень прочной связи оставшегося Mo-компонента с носителем, осуществляемой через большое количество связей Al–O–Mo.

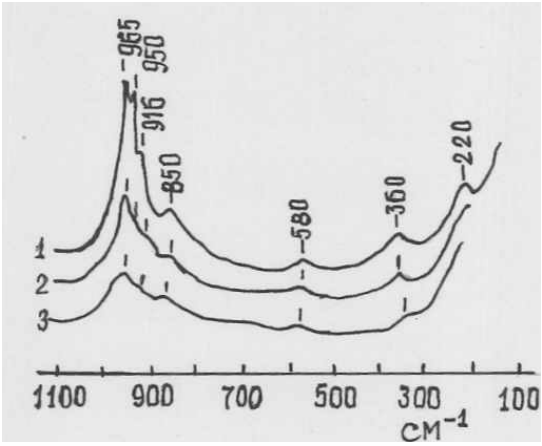


Рис.68. КР-спектры АНМ катализатора:
1 – исходного, 2 – после водной экстракции,
3 – после водно-аммиачной экстракции.

Электронные спектры АНМ катализатора до и после экстракции приведены на рис. 69. Для исходного катализатора в спектрах отражения (кривая 1) наблюдаются широкие полосы поглощения в УФ-части (40 000 – 28 000 $см^{-1}$). Эти полосы связаны с переносом заряда в оксидных соединениях октаэдрически- и тетраэдрически координированных ионов Mo^{6+}. Полосы поглощения в области 15 000 – 12 000 $см^{-1}$ и 28 000 – 22 000 $см^{-1}$ отнесены нами согласно [181, 208] к ионам Ni^{2+} в искаженном октаэдрическом окружении. Наблюдаемый спектр можно представить как суперпозицию спектров тройных

соединений Ni, Mo и Al с различной степенью замещения лигандами Al–O и Mo–O в координационной сфере иона Ni^{2+} (Oh). Изменение спектров специально синтезированных тройных соединений (кривая 4) подтверждает сделанное предположение. Не исключено также, что часть ионов Ni^{2+} в образцах входит в структуру полисоединений молибдена.

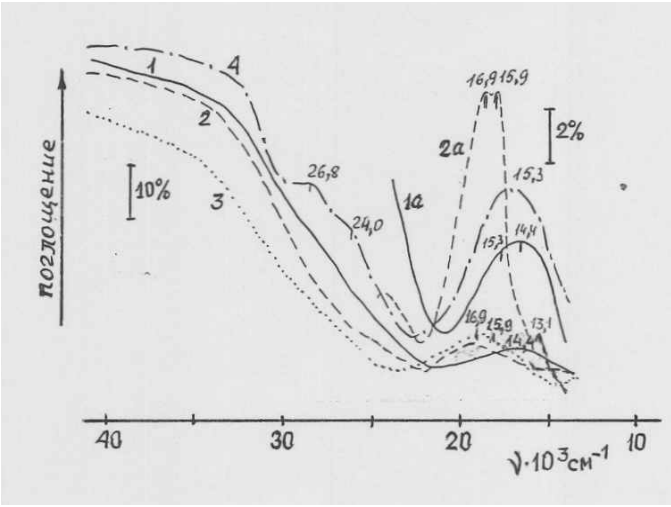


Рис.69. Электронные спектры АНМ катализатора:
1 – исходного; 2 – после водной экстракции;
3 – после водно-аммиачной экстракции;
4 – $Ni(MoO_4)_{0,4}(Al_2O_3)_{0,6}$.
Индекс «а» – растяжение по ординате.

После водной экстракции катализатора (кривая 2) практически исчезают полосы 15 000 – 12 000 $см^{-1}$, а также значительно снижается поглощение образцов в области 28 000 – 22 000 $см^{-1}$ и в УФ-области спектра 40 000 – 34 000 $см^{-1}$. Это связано с удалением из катализатора объемных Al–Ni–Mo соединений и части полисоединений молибдена. После водной и последующей водно-аммиачной обработки катализатора в спектре диффузного отражения (кривая 3) наблюдается уменьшение интенсивности полосы в УФ-области, что связано с удалением ионов Mo^{6+}, из состава поверхностных полисоединений молибдена. В спектрах после водной, а также дополнительной водно-аммиачной обработки присутствуют малоинтенсивные полосы 13 100 – 21 500 $см^{-1}$, связанные с ионами Ni^{2+} (Oh), а также полосы 15 900 и 16 800 $см^{-1}$, обусловленные ионами Ni^{2+} (Td).

Схематическая модель Al–Ni–Mo катализатора до сульфидирования

Анализ результатов исследования химического и структурно-фазового состава АНМ катализаторов, продуктов их водной и водно-аммиачной экстракции различных фазовых состояний носителя методами спектроскопии, элементного анализа, рентгенографии и электронной микроскопии позволяет сделать следующие обобщения о состоянии оксидных предшественников активных структур на поверхности носителя.

В оксидных АНМ катализаторах, содержащих 3,4 – 8,0 % масс. NiO и 13,0 – 21,0 % масс. MoO_3 после термообработки при 550°C Ni–Mo компоненты находятся в рентгеноаморфном состоянии (d < 30Å). Эти состояния на основании спектроскопических исследований можно представить блок-схемой рис.70.

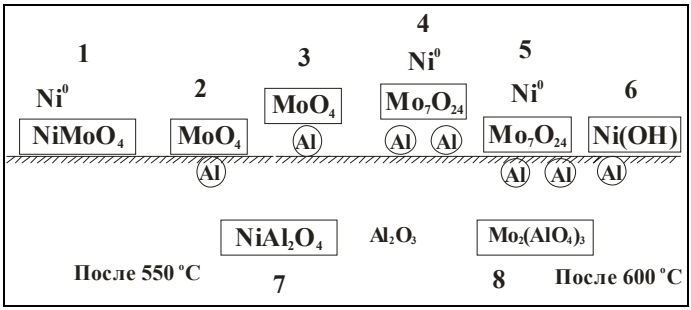
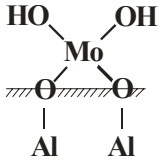


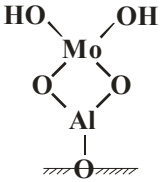
Рис. 70. Блок-схема возможных оксидных структур на поверхности и в объеме оксида алюминия

Считаем, что в первую очередь происходит формирование мелкокристаллической фазы $NiMoO_4$ (структура 1), которая четко регистрируется в спектрах КР. Нашими экспериментами было показано, что «прообраз» этой структуры закладываются уже на кристаллогидратной стадии взаимодействия двух компонентов и окончательно формируется по данным дериватографии при 280-300°C. Однако эта кристаллическая структура не связана химическими связями с носителем и легко отмывается водой. Из таблицы 15 следует, что 0,7% Ni-компонента связано с молибдатом никеля.

На поверхности оксида алюминия присутствуют тетраэдры MoO_4H_2 (структура 2), расположенные на ребрах и углах первичных кристаллов носителя, образуя связи Mo–O–Al



Кроме того, анионы MoO_4^{2-} могут взаимодействовать с L-центрами, блокируя их (структура 3)



Как показано на рис.58 кристаллы Mo_7O_{24} могут блокировать по крайней мере пару L-центров (структура 4).

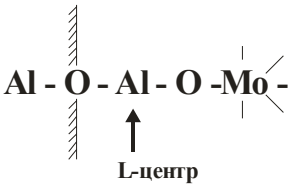
Кристаллы $Mo_7O_{24}H_n$, располагаясь на носителе, благодаря связям Mo–O–Al, являются продолжением решетки оксида алюминия (структура 5). Кристаллиты Mo_7O_{24} могут распределяться по поверхности или отдельными островками, или цепочками в непосредственной близости друг к другу (рис.58). Возможно присутствие n-этажных Mo-блоков (где n=2-3).Под структурой 6 понимаем внерешеточные катионы никеля $Ni(OH)^-$, расположенные на плоскостях (201) первичного кристалла носителя. Кристаллиты Mo_7O_{24}, расположенные на грани (001), имеют контакт с катионами никеля на границе этих граней (см. рис. 29, 32). Именно на границе этих граней возникает контакт молибденового и никелевого компонентов. Образуется так называемое оксидное тройное соединение Al–O–Mo–O–Ni–O–Al [215], регистрируемое УФ спектроскопией. В связи с тем, что на поверхности всех Mo-структур имеются катионо-обменные гидроксильные группы, катионы никеля (кобальта) имеют возможность адсорбироваться на этих поверхностях.

Если в качестве носителя используется γ-Al_2O_3, полученный при 500°C, то, благодаря щелевидным микропорам, имеющим катионный дефицит, значительная часть никеля поглощается этими порами. При этом образуется псевдошпинель $NiAl_2O_4$, располагающаяся на периферийных частях первичного кристалла (структура 7). Эта структура формируется при 550-600°C.

Если используется тот же носитель γ-Al_2O_3 (500°C), то после пропитки его раствором соли молибдена и последующего

прокаливания при 600-700°С, образуется фаза $Mo_2(AlO_4)_3$ (структура 8). Тетраэдры MoO_4^{2-} входят в щелевидные поры, заполняя вакантные места структуры носителя.

Заметим, что поверхностные структуры подразделяются на два типа. К первому типу относятся Mo-структуры типа $Mo_7O_{24}H_n$, плотно соприкасающиеся с поверхностью Al_2O_3 через связи Al–O–Mo (см.рис.58). Ко второму типу относятся Mo-структуры типа $Mo_7O_{24}H_n$, связанные с поверхностью Al_2O_3 через L-центры, которые, можно считать формально, располагаются над поверхностью носителя, и связь с которыми можно изобразить так:



18.Состояние молибдена в Al–Ni–Mo системе после сульфидирования

Алюмоникельмолибденовые катализаторы гидрогенизации, как правило, готовят в оксидной форме, а затем в процессе активации (сульфидирования) Ni- и Mo-компоненты оксидных предшественников переходят в сульфидную форму. При этом ряд вопросов до сего времени остается нерешенным. В частности недостаточно изучены переходы оксидных предшественников в сульфидную форму. Мало обосновано влияние температурных режимов сульфидирования на формирование сульфидных каталитически активных структур. Между тем такие сведения необходимы для целенаправленного синтеза активных и селективных катализаторов нового поколения и для улучшения характеристик уже имеющихся катализаторов.

С целью определения фазового состава сульфидированных при разных температурах АНМ катализаторов, нами был применен метод рентгенографии, поскольку оптические методы из-за непрозрачности образцов не могли быть использованы.

В качестве примера рассмотрим образец катализатора, представленный в таблице 15, подвергнутый количественному рентгенофазовому анализу. Образец сульфидировался в среде ($H_2S + H_2$) (15% H_2S) в интервале температур 100-950°C.

На основании данных дериватографии и химического анализа заключаем, что при температурах от 100 до 200°C на поверхности оксидного АНМ катализатора накапливается сера, по-видимому, в виде адсорбированных молекул H_2S, которая может быть удалена отдувом в токе водорода при 200°C или отмывкой в бензоле [205]. Сульфидирования оксидных структур не происходит.

Анализ дифрактограмм показывает, что Mo-структуры начинают обогащаться серой с 250°C. Можно сказать, что с этой температуры начинается процесс сульфидирования. При этой температуре начинает выделяться вода. При 300°C и выше количество выделяющейся воды увеличивается, образуется кристаллическая фаза MoS_2, пики которой четко наблюдаются в спектрах РФА. Однако следует отметить, что кроме этой фазы должна иметь место мелкокристаллическая Mo–S фаза ($d < 30$Å), не регистрируемая РФА.

С повышением температуры сульфидирования интенсивность пиков MoS_2 увеличивается, что указывает на увеличение количества фазы MoS_2 в сульфидированных образцах.

Количественное содержание MoS_2 определяли по методике [217]. В качестве аналитической линии использовали пик (002) (рис. 71).

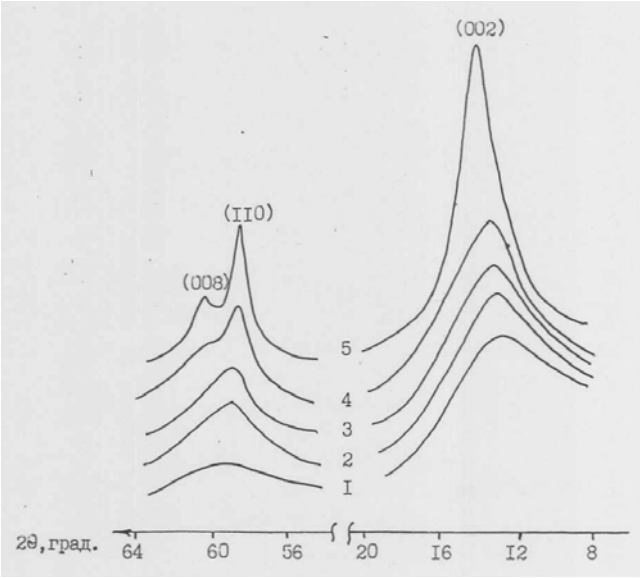


Рис. 71. Дифракционные пики MoS_2, выделенные из дифрактограмм исходного АНМ катализатора после сульфидирования при T°C:
1 – 300; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 800; 5 – 950.

В таблице 16 представлен фазовый состав MoS_2 в образцах после сульфидирования; здесь дано распределение металла между сульфидной и оксидной формой молибдена. Сульфидированию был подвергнут исходный образец и образец после водной экстракции (ВЭ); химический состав оксидного катализатора показан в таблице 15. Символом Mo^n обозначен молибден в прочно связанных с носителем поверхностных оксидных соединениях.

Таблица 16. Характеристики состояния Mo в катализаторе после сульфидирования (исходный / после ВЭ)

№ п/п	Температура сульфидирования, °C	Содержание MoS_2, масс%	Содержание Mo*, масс.%	
			в сульфидных (Mo^S)	в оксидных (Mo^n)
1	300	9,3 / 3,7	5,5 / 1,3	5,5 / 4,4
2	500	11,4 / 4,7	6,9 / 1,8	4,2 / 3,9
3	600	12,3 / 5,5	7,4 / 2,4	3,6 / 3,3
4	800	14,3 / 7,5	8,6 / 3,7	2,4 / 2,0
5	950	16,5 / 10,6	10,5 / 6,4	0 / 0

*) Mo^S определяли расчетным путем, исходя из стехиометрии S/Mo = 2; Mo^n – как разность между общим содержанием Mo в образцах и Mo^S.

Из таблицы 16 следует, что объемные структуры, удаляемые водной экстракцией из пор носителя, сульфидируются полностью при температуре 300°C, то есть при температуре, при которой происходит восстановление молибдата никеля. Остальные поверхностные структуры молибдена, связанные с носителем, сульфидируются постепенно при повышении температуры. Полностью все оксиды переходят в MoS_2 только при 950°C. В интервале температур 300-800°C часть молибдена из состава поверхностных оксидных структур Mo^n находится в рентгеноаморфном состоянии прочной связи с решеточным кислородом носителя, причем количество этого молибдена в образцах до и после водной экстракции в пределах ошибки определения (10% отн) одинаково (последняя колонка таблицы 16).

Дисперсность MoS_2 в сульфидированной Al–Ni–Mo системе

С позиций метода РФА для Al–Ni–Mo системы наблюдается высокодисперсный MoS_2 в широком интервале температур сульфидирования. На рис.71 представлены характерные пики MoS_2, графически выделенные из соответствующих участков дифрактограмм. Анализ кривых показывает, что для пиков MoS_2 наблюдается целый ряд четко проявляющихся закономерностей: пики (00*l*) смещаются в сторону малых углов, а асимметричные пики (hk0) – в сторону больших углов по мере снижения температуры сульфидирования; одновременно наблюдается рост уширения указанных пиков. Смещение пиков (008) и (110) навстречу друг другу, а также их сильное уширение приводит к тому, что на низкотемпературных кривых (рис.71, кривые 1, 2, 3) наблюдается только один широкий максимум.

Согласно теории Уоррена [218] асимметрия и смещение пиков (hk0) является следствием дифракции на малых частицах слоистых структур, характеризующихся беспорядочным смещением слоев. Подобные эффекты хорошо изучены на графитовых материалах [219]. Согласно имеющейся на сегодняшний день точке зрения беспорядочное смещение слоев в слоистых структурах не оказывает влияния на отражения (00l). Ширина линий (00l) определяется только толщиной пакета параллельных слоев. Смещение слоев (00l) связывают с

увеличением межслоевого расстояния в малых частицах слоистых структур без указания причин. Формула, связывающая смещение пика (hk0) с эффективным размером в базальной плоскости кристаллита имеет следующий вид:

$$Sin\theta - Sin\theta_0 = \frac{0.16\lambda}{D_{эфф}}$$

где θ, θ0– углы дифракции для мелкодисперсного и крупнокристаллического образцов, соответственно;

λ – длина волны, Å;

$$D_{эф}^{1} = \sqrt{D_1^2 + D_2^2}$$

где D1,2 – размеры кристаллита в плоскости (hk0) по направлению кристаллографических осей.

Величина Dэф связана также с полушириной пика (hk0) соотношением:

$$D_{эф}^{2} = \frac{1{,}84}{B\cos\theta}$$

Уширение пика (002) дает возможность определить толщину пакета MoS2 по формуле Селякова-Шеррера в виде:

$$H = \frac{0{,}89\lambda}{\cos\theta \times B}$$

где B – физическое уширение линии в радианах.

В таблице 17 представлены численные значения размеров кристаллитов MoS_2 в зависимости от температуры сульфидирования Al–Ni–Mo образцов.

Таблица 17. Размер кристаллитов MoS_2 в Al–Ni–Mo системе

№ п/п	Температура сульфидирования, °C	$D_{эф}^{1}$, нм (110)	$D_{эф}^{2}$, нм (110)	H, нм (002)	$\frac{D_{эф}^{1}}{H}$
1	300	4,6	4,8	2,2	2,1
2	500	5,7	5,3	2,6	2,2
3	600	6,1	5,7	2,6	2,4
4	800	22,5	18,2	3,0	7,5
5	950	26,0	22,0	4,0	6,5

(D – размер в базальной плоскости; H – толщина кристалла)

Из таблицы 17 видно, что кристаллиты MoS_2 растут в основном в базальной плоскости и представлют собой пластинки из 3-4-х слоев S–Mo–S в широком интервале температур сульфидирования (300-800°C); причем, и это

существенно, эти же данные характеризуют и MoS_2, обнаруженный в образцах после водной экстракции. Заметим, что это относится также к части (от общего количества) поверхностных прочносвязанных с носителем Мо-структур (по-видимому, структур № 3, 4, рис.70), которые в процессе сульфидирования образовали MoS_2 размером более 30Å.

Рентгеновские данные подтверждаются данными электронной микроскопии (рис.72). В образце при температуре сульфидирования 300°С обнаружены одиночные изогнутые чешуйки длиной до 5-10 нм и толщиной 2-3 нм. По мере повышения температуры сульфидирования число чешуек растет, а их размеры увеличиваются; на электронномикроскопическом снимке образца сульфидированного при 600°С (рис. 72, в) на фоне множества мелких частиц размером 3х7 нм видны одинаковые крупные частицы размером до 5х30 нм. В образцах, сульфидированных при 800°С, размер частиц резко возрастает: на снимке (рис. 72. г) много крупных чешуек размером до 8х30 нм.

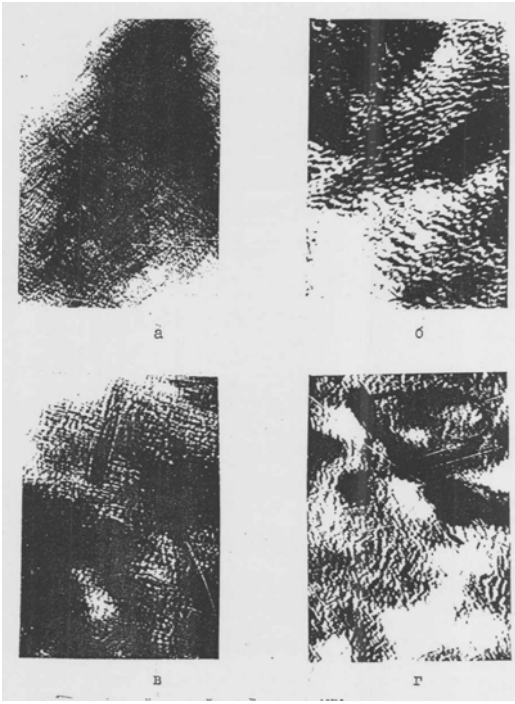


Рис.72 Микрофотографии образцов АНМ катализатора после сульфидирования при различных температурах °С:
а – 300; б – 500; в – 600; г – 800; (х 930 000)

Для того, чтобы выявить роль носителя и среды в спекании кристаллитов MoS_2 провели специально серию опытов. Образец, сульфидированный при 300°С и массивный MoS_2, полученный разложением тиомолибдата аммония, обработали в среде H_2 при температурах 300, 500 и 800°С в течение 5 часов. Массивный MoS_2, кроме того, обработали в среде H_2S $+H_2$ в этих же условиях. Соответствующие дифрактограммы или характерные фрагменты представлены на рис.73.

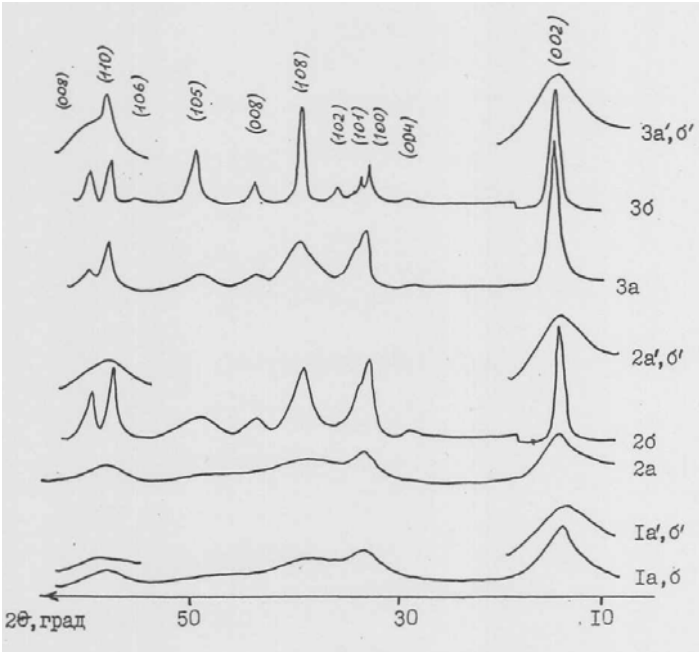


Рис. 73. Рентгенография MoS_2:
1 – 300°С; 2 – 500°С; 3 – 800°С;
а, а′ – в среде H_2S; б, б′ – в среде H_2;
символы со штрихами (а′, б′) соответствуют MoS_2 на носителе.

Значительное сужение пиков на дифрактограммах иллюстрирует сильное спекание массивного MoS_2 в среде H_2 выше 500°С, в то время как серосодержащая среда тормозит спекание, по-видимому, из-за ограниченного удаления серы с поверхности кристаллов.

Дисперсность нанесенного MoS_2 не зависит от среды, что следует из идентичности дифрактограмм образцов после их

термообработки при одинаковых температурах, но в различных средах (кривые а, б). Этот экспериментальный факт свидетельствует о стабилизирующем действии носителя на размеры кристаллитов MoS_2. Как мы уже отметили, при спекании нанесенного MoS_2 характерен преимущественный рост кристалли-тов в плоскости (002), что следует из сопоставления размера H и D в сульфидированных образцах (табл.17). Этот факт позволяет связать стабилизирующее действие носителя с диффузионными затруднениями, обусловленными, как наличием сильной связи Mo с носителем, так и пористой структурой носителя.

19.Состояние никеля после сульфидирования Al–Ni–Mo системы

Ранее (см. разделы 15, 17) отмечалось, что никель в виде катионов может размещаться на поверхности оксида алюминия, в его объеме, образуя псевдошпинель, на поверхности частиц $Mo_7O_{24}H_n$, на поверхности и в объеме частиц $NiMoO_4$.

При сульфидировании оксидной системы, содержащей катионы никеля, происходят следующие процессы. Катионы, занявшие позиции в решетке носителя, ни восстановлению, ни сульфидированию не подвергаются. Катионы, находящиеся на поверхности твердых частиц и располагающиеся на малых расстояниях друг от друга, относительно легко восстанавливаются и образуют кристаллиты очень малых размеров. Как это показано в разделе 15, катионы, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга, восстанавливаются труднее. Однако их разобщенность способствует проникновению между ними серы и образованию сульфидов никеля разной стехиометрии в зависимости от количества серы. По-видимому, такие разобщенные катионы никеля в $NiMoO_4$ образуют при низких температурах (~300°C) рентгеноаморфные частицы сульфида никеля (размер частиц d < 30Å).

По данным рентгенофазового анализа в образцах исходного катализатора только после сульфидирования при температуре 500°C появляется кристаллическая фаза Ni_2S_2 [217, 220, 221]. Для количественной оценки распределения Ni, между сульфидной и оксидной формами была проведена кислотная экстракция (КЭ) сульфидов никеля из катализаторов.

Для селективного разделения сульфидных фаз Mo и Ni была разработана специальная методика. Сульфид никеля Ni_3S_2, стабильная фаза в условиях испытания катализаторов, растворяется в минеральных кислотах при повышенных температурах, а при комнатной температуре растворяется слабо [222, 223]. Нами было установлено каталитическое действие MoS_2 на реакцию взаимодействия Ni_3S_2 с HCl, что позволило снизить температуру проведения реакции до комнатной. В процессе исследования этого взаимодействия было показано, что из системы MoS_2 – Ni_3S_2 обработка соляной кислотой практически полностью удаляет фазу Ni_3S_2. Далее этот результат был использован для разделения сульфидных фаз в продуктах сульфидирования $NiMoO_4$ [224] с целью определения активной фазы.

При разработке методики использовали механические смеси Ni_3S_2 – MoS_2 (атомное отношение Ni : Mo = 1). В качестве растворителя использовали HCl «осч». При подборе концентрации кислоты и количественного соотношения реагентов исходили из следующих требований: 1 – кислоту необходимо брать в объеме, превышающем объем катализатора для обеспечения контакта всей массы катализатора с кислотой; 2 – количество разбавленной кислоты должно обеспечить полное растворение Ni_3S_2. Исходя из указанных требований брали 35% HCl из расчета 2 мл на 1 г смеси. Растворение проводили в течение 1 часа. Раствор декантировали, а нерастворенные осадки промывали дистиллированной водой, просушивали. Цикл повторяли два раза. По данным рентгенфлуоресцентного анализа образцы после проведения двух циклов содержали не более 0,1 масс % Ni. Устойчивость MoS_2 в HCl проверяли на индивидуальном MoS_2, полученном разложением тиомолибдата аммония; взвешиванием было показано, что при комнатной температуре растворения не происходит.

На дифрактограмме рис.74 видно, что после кислотной экстракции пики Ni_3S_2 исчезли. Содержание Ni в образцах до и после КЭ определяли рентгенфлуоресцентным методом.

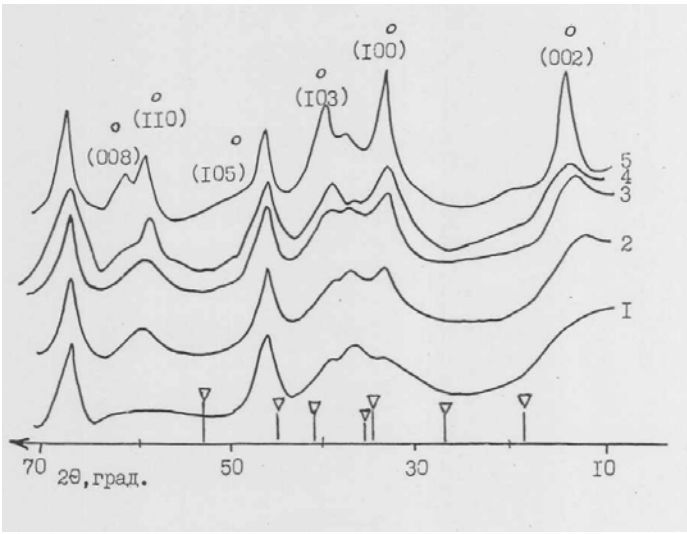


Рис. 74. Дифрактограммы сульфидированных образцов после кислотной экстракции сульфидов Ni, °С:
1 – 300; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 800; 5 – 950.
O – MoS_2, ∇ – Ni_3S_2.

Результаты этого исследования представлены в таблице 18.

Таблица 18. Количество никеля в сульфидных образцах

№ п/п	Температура сульфидирования, °С	Исходный			После ВЭ		
		Ni, масс.%			Ni, масс.%		
		до КЭ	после КЭ	$Ni^{Э}$	до КЭ	после КЭ	$Ni^{Э}$
		1	2	3	4	5	6
1	300	3,2	2,2	1,0	3,0	2,5	0,5
2	500	3,3	2,0	1,3	3,0	2,3	0,7
3	600	3,2	2,0	1,2	3,0	2,2	0,8
4	800	3,2	1,6	1,6	3,0	1,9	1,1
5	950	3,3	0,8	2,5	2,9	0,8	2,1

Кислотная экстракция позволяет удалить из сульфидированных образцов от 30 до 40 масс.% Ni (см. таблицу 18). Никель, внедренный в решетку, в соляной кислоте не растворяется. Из таблицы видно, что на исходных образцах (колонки 1-3) после удаления никеля остается 1-1,5% никеля, находящегося в несульфидной форме, т.е. в состоянии или катионов, или мелкодисперсного металла. Образцы после водной экстракции и удаления Ni–Mo структуры, которая содержала 0,2% Ni (колонки 4-6), просульфидированные при 300-600°С, после кислотной экстракции сульфидов никеля, имели от 0,5 до 1,0% никеля в состоянии, отличном от сульфида.

Можно заключить, что сульфид никеля, сформировавшийся при 500-600°С, образован из никеля, который находился в катионной форме в составе Mo-структур, закрепленных на L-центрах (возможно n-этажных структур), до сульфидирования (структура 4, рис. 70). Возможно при высоких температурах происходит частичное сульфидирование никеля, расположенного на грани (201) первичного кристалла оксида алюминия, причем этот процесс усиливается с увеличением температуры сульфидирования. Никель, оставшийся в составе образцов после КЭ, следует рассматривать распределенным между носителем на грани (201) в виде мелких кристаллитов (см. раздел 15), частично на поверхности Mo–S структур и в виде остатков алюмоникелевой всевдошпинели. Даже при 950°С никель полностью не переходит в сульфид никеля.

На кристаллах MoS_2, образовавшихся из $NiMoO_4$, никель располагается на торцевых площадках (гранях) в виде

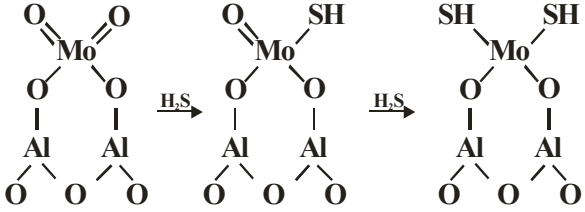
компактных кристаллитов металла очень малых размеров (процесс аналогичный образованию кристаллитов металла на поверхности γ-Al_2O_3), чем предотвращается образование структуры сульфида никеля.

При температурах, при которых происходит процесс сульфидирования, монолитность малых кристаллитов металла сохраняется. Водород, имеющийся в большем количестве, в составе сульфидирующей смеси, поддерживает металлическое состояние никеля. При понижении температуры (< 250-200°С), когда восстанавливающая способность водорода уменьшается, молекулы осерняющего агента способны адсорбироваться на поверхности кристаллита, создавая пленку, но истинного сульфида никеля не образуется. Повышение температуры вновь приводит к активации водорода, десорбции сульфидной пленки и обнажению поверхности металла.

Итак, после сульфидирования АНМ катализатора – часть никеля переходит в состояние сульфида никеля, другая часть – находится в состоянии очень мелких компактных частиц металла.

20.Состояние серы в сульфидированной Al–Ni–Mo системе

В разделе 18 было установлено, что в Al–Ni–Mo системе после сульфидирования часть Mo продолжает оставаться в рентгеноаморфном состоянии прочной связи с носителем. Природа этой части молибдена в сульфидных катализаторах в настоящее время широко исследуется и дискутируется. Обсуждаются структуры, в которых часть связей Mo используется на образование связи молибден – сера при обмене кислорода в процессе сульфидирования монослоя по схеме:



(26)

с параллельным восстановлением до Mo^{5+} или Mo^{4+}.

Обычно о степени сульфидирования АНМ катализаторов судят по количеству серы, накопленной катализатором, исходя из стехиометрии MoS_2 и Ni_3S_2. Однако у разных авторов цифры, характеризующие количество серы в сульфидных катализаторах, достаточно сильно различаются. Одна из причин этих различий заключается в том, что не весь Mo и не весь Ni находится в форме сульфидов. Для устранения причины неоднозначной оценки количества накопленной серы было решено дифференцировать общую серу в сульфидной Al–Ni–Mo системе по установленным структурно-фазовым состояниям и провести количественный баланс для выявления рентгеноаморфных форм [224].

Было установлено, что общую серу в системе – S^0 можно дифференцировать по 4-м состояниям:

$$S^0 = \sum_{n=1}^{4} S_n$$

1-ая форма серы $S^{ад.}$ представляет собой слабосвязанную серу, физически адсорбированную на поверхности катализатора. Она легко удаляется при обработке образцов в среде H_2 при 200°C.

Диагностическим признаком этой формы серы в соответствии с литературными данными [205, 225], является

присутствие экзоэффекта при 200°С на ДТА кривых при окислении сульфидированных образцов.

Учитывая, что при обработке в H_2 при 500°С происходит восстановление сульфидов Ni [226], адсорбированную серу можно количественно определить как разность между общим содержанием серы в образцах до и после обработки в H_2 (500, 5 ч) по формуле:

$$S^{ад} = S^0 - S^0(H_2) - S^{Ni},$$

где S^{Ni} – сера в составе сульфидов Ni;

S^0, $S^0(H_2)$ – общее содержание серы до и после обработки в H_2.

Общую серу в образцах при составлении баланса определяли методом сжигания в кислороде с относительной ошибкой 5-10%.

2-ая форма серы S^{Ni} – это сера в составе сульфидов никеля. Количественно она определялась расчетным путем на основе рентгенфлуоресцентного анализа никеля, исходя из стехиометрии Ni_3S_2.

3-ья форма серы S^{Mo} – сера в составе кристаллитов MoS_2. Количественно эта сера определялась, исходя из содержания MoS_2 по данным рентгенографии.

4-ая форма серы S^n – прочносвязанная сера в составе рентгеноаморфных соединений. Эта форма серы была установлена из баланса серы в сульфидных катализаторах.

На рис.75 графически представлен баланс серы в образце исследуемого катализатора (таблица 15). Из полученных зависимостей следует, что после удаления адсорбированной серы и восстановления серы из сульфидов никеля путем обработки образцов в среде H_2, общее содержание серы в Al–Ni–Mo системе не совпадает с содержанием серы в фазе MoS_2. Это означает, что в системе присутствует прочносвязанная сера в составе рентгеноаморфных соединений. В разделе 18 было установлено, что в сульфидированных образцах присутствует Mo, не вошедший в состав кристаллитов MoS_2. Естественно необходимо было рассмотреть обнаруженный избыток серы и указанный молибден в составе соединений Mo–S.

Рентгеноаморфные соединения Mo–S на носителе могут реализоваться в виде 2-х типов структур: 1) одно-, двухслойных частиц MoS_2, которые в оксидной форме представлены рентгеноаморфными структурами № 2 и 5 рис.70; 2) – структур типа оксисульфидов, стабилизированных на носителе за счет связей Mo–O–Al по приведенной ранее схеме. Поскольку установлено, что Mo, не вошедший в состав

кристаллитов MoS_2 прочно связан с носителем связями Mo–O–Al, предпочтение должно быть отдано формированию поверхностных структур Mo типа оксисульфидов.

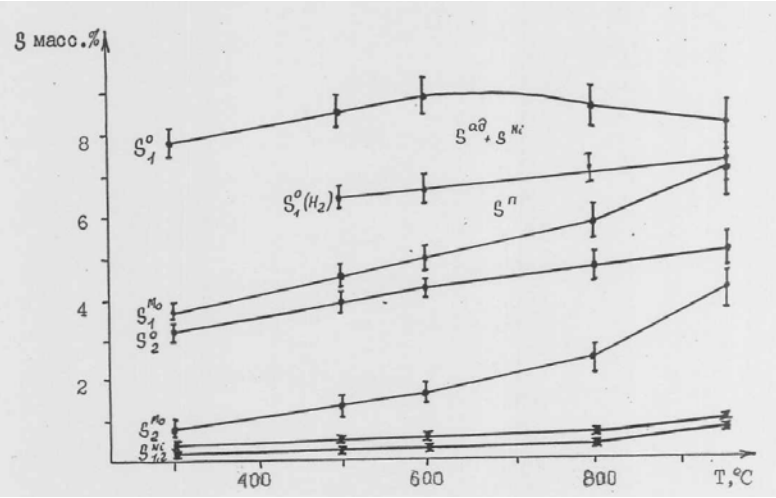


Рис.75. Содержание различных форм серы в АНМ катализаторе до (1) и после (2) водного экстрагирования, и после сульфидирования при различных температурах:

S^O и $S^O(H_2)$ – общее содержание серы до и после обработки образцов в H_2;

S^{Mo} и S^{Ni} – сера в составе MoS_2 и Ni_3S_2;

$S^{ад}$ и S^n – адсорбированная и поверхностная сера.

В образцах, сульфидированных ниже 500°C, невозможно оценить $S^{ад}$ и S^n на основе элементного определения серы до и после обработки в H_2, так как в этих образцах параллельно с удалением $S^{ад}$ и S^{Ni} при 500°C протекает процесс дополнительного сульфидирования Mo до MoS_2. Поэтому был использован второй путь определения S^n и $S^{ад}$, исключающий этап обработки сульфидированных образцов в H_2.

Полагали, что адсорбированные формы серы связаны с частицами MoS_2; специально проведенными опытами было установлено, что носитель в наших условиях проведения эксперимента серу не поглощает. В этом случае количество адсорбированной серы ($S^{ад}$) прямо пропорционально общей поверхности ($\sum$) частиц MoS_2:

$$S^{ад} = K \sum,$$

где K – константа пропорциональности.

Апроксимируя частицы прямоугольными параллелепипедами со сторонами $Д_{эф}$ и H (размеры кристаллитов MoS_2 в базальной плоскости и перпендикулярно к ней) и пренебрегая возможным блокированием граней частиц в результате их контакта, получили для оценки поверхности частиц MoS_2 следующую формулу:

$$\sum = \left(\frac{D_{эф}^2}{2} + H \times D_{эф} \right) \times n ,$$

где n – число частиц MoS_2 в образце. Оно связано с объемом (V) одной частицы и содержанием (m) MoS_2 в образце простым соотношением:

$$m = n \times V \times \rho$$

где ρ – удельная плотность MoS_2. Раскрывая это соотношение, получим:

$$n = \frac{m}{\rho \times D_{эф}^2 \times H}$$

Окончательно получим соотношения, связывающие поверхность частиц MoS_2 и содержание серы, адсорбированной на поверхности частиц, с их массой и размерами кристаллитов:

$$\sum = \frac{D_{эф}^2 + H \times D_{эф}}{D_{эф}^2 \times H \times \rho} \times m$$

$$S^{ад} = K \times \frac{D_{эф}^2 + H \times D_{эф}}{D_{эф}^2 \times H \times \rho} \times m$$

Учитывая, что размеры кристаллитов MoS_2 по рентгеновским данным имеют одинаковые значения в образцах до и после водной экстракции и после сульфидирования в одинаковых условиях, получим соотношение

$$\frac{S_1^{ад}}{S_2^{ад}} = \frac{m_1}{m_2} = F$$

где m_1, m_2 – содержание MoS_2 в образцах до (1) и после (2) водной экстракции;

$S_1^{ад}$, $S_2^{ад}$ – содержание адсорбированной серы в тех же образцах.

Как было установлено, водная обработка катализаторов приводит к удалению объемных оксидов, поверхностные прочно связанные Mo-структуры одинаковы в исходных и

отмытых образцах. Следовательно, S^n в этих образцах должна присутствовать в одинаковом количестве.

На основе сделанных предпосылок составим систему уравнений:

$$\begin{cases} S_1^{ад} = \Delta S_1 - S^n \\ S_2^{ад} = \Delta S_2 - S^n \\ S_1^{ад} = F S_2^{ад} \end{cases}$$

где $\Delta S_{1,2} = S^0_{1,2} - S^{Mo}_{1,2} - S^{Ni}_{1,2}$

S_1 – образец до отмывки водой,

S_2 – после отмывки водой.

Решая эту систему, получим для оценки величин S^n, $S^{ад}_1$, $S^{ад}_2$ по методу 2 следующие соотношения:

$$S^n = \frac{F\Delta S_2 - \Delta S_1}{F-1}$$

$$S_1^{ад} = \frac{F(\Delta S_2 - \Delta S_1)}{F-1}$$

$$S_2^{ад} = \frac{\Delta S_1 - \Delta S}{F-1}$$

Результаты расчетов для образца катализатора таблицы 15 представлены в таблице 19; здесь же приведена оценка стехиометрии S и Mo в поверхностных соединениях молибдена.

Таблица 19. Характеристики поверхностных и адсорбированных соединений серы в Al–Ni–Mo катализаторе (до/после ВЭ)

Температура сульфидирования, °С	$S_{1,2}^{ад}$, масс%		$\left(\frac{S^{ад}}{MoS_2}\right)_{1,2}$	S^n, масс%	$\frac{S^n}{Mo^n}$
	метод 1 $[S^0 - S^0(H_2) - S^{Ni}]$	метод 2			
1	2	3	4	5	6
300	–	2,4 / 0,6	2,6	1,4	0,9
500	1,8	1,5 / 0,4	1,3	1,9	1,5
600	1,6	1,6 / 0,5	1,4	1,8	1,5
800	1,0	0,7 / 0,3	0,4	1,5	2,1

Примечание: При получении расчетных величин использовали данные рис.75 и табл.16; в случае Mo^n брали среднее значение.

Как следует из таблицы 19 содержания адсорбированной серы, полученные двумя отличающимися методами, близки по своим значениям. Наблюдается тенденция к уменьшению адсорбированной серы с увеличением температуры термообработки катализаторов в среде $H_2S + H_2$, как общей (колонки 2, 3), так и удельной (колонка 4), что можно объяснить уменьшением поверхности кристаллитов MoS_2 из-за их спекания.

Из колонки 5 следует, что общее содержание поверхностной серы S^n в составе рентгеноаморфных соединений увеличивается в ростом температуры сульфидирования до ~500°C, а при более высоких температурах наблюдается тенденция к уменьшению этого параметра. Однако стехиометрия поверхностной серы S^n и Mo^n с увеличением температуры сдвигается в сторону увеличения S на каждый атом Mo, не вошедший в состав объемной фазы MoS_2 (колонка 6). Отношение S/Mo < 2 вплоть до температуры 800°C, что формально согласуется со схемой 26 поверхностной структуры оксисульфидов, в которой часть связей Mo^{5+} и Mo^{4+} насыщены серой, а часть – кислородом, который является общим как для Mo-структуры, так и для Al_2O_3, т.е. это и есть связь Al–O–Mo (см. рис. 58).

Как было установлено в разделе 18, объемные не связанные с носителем оксидные структуры типа $NiMoO_4$, локализованные в порах носителя, сульфидируются полностью при 300°C с образованием объемного MoS_2. При более высоких температурах происходит сульфидирование полисоединений Mo, не отмывающихся водой с поверхности носителя, которые, как отмечалось в разделе 17, были представлены двумя типами: 1) это кристаллиты $Mo_7O_{24}H_n$, имеющие плотный Al–O–Mo многоточечный контакт с Al_2O_3; 2) это такие же кристаллиты, но имеющие связь с льюисовскими кислотными центрами – L-центрами γ-Al_2O_3. В последнем случае многоточечного контакта кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$ с поверхностью Al_2O_3 не обеспечивается из-за неравномерного расположения L-центров по поверхности Al_2O_3. По этой причине кристаллит $Mo_7O_{24}H_n$ может иметь контакт только с 2-3 L-центрами. Напомним, что в этом случае между поверхностью Al_2O_3 и $Mo_7O_{24}H_n$, имеется «зазор», превышающий размер аниона кислорода (равный примерно размеру молекул H_2S, H_2O и др.). Молекулы сульфидирующего агента H_2S или ее составляющие SH^- группы при температуре 350-400°C вытесняют по реакции анионного обмена кристаллиты $Mo_7O_{24}H_n$ с L-центров; связь с носителем прерывается.

Из этих двух типов Mo-соединений в процессе сульфидирования образуются также два типа структур: объемный MoS_2 (не связанный с носителем) и поверхностные сульфидные соединения Mo типа оксисульфидов (прочно связанные с носителем).

Исследуемый образец после водной экстракции подвергали сульфидированию при различной температуре. Для наглядности были построены графики, отражающие изменение содержания серы (S^{Mo}), принадлежащей объемным MoS_2 и серы (S^n) из состава поверхностных соединений молибдена (и первого и второго типа). Из рис.76 видно, что ниже 500°C преобладают оксисульфиды Mo ($Mo_7O_XS_Y$), а выше 600°C начинает преобладать MoS_2, что указывает на переход с L-центров поверхностных структур в объемные и их накоплении. При ~950°C этот процесс полностью завершается.

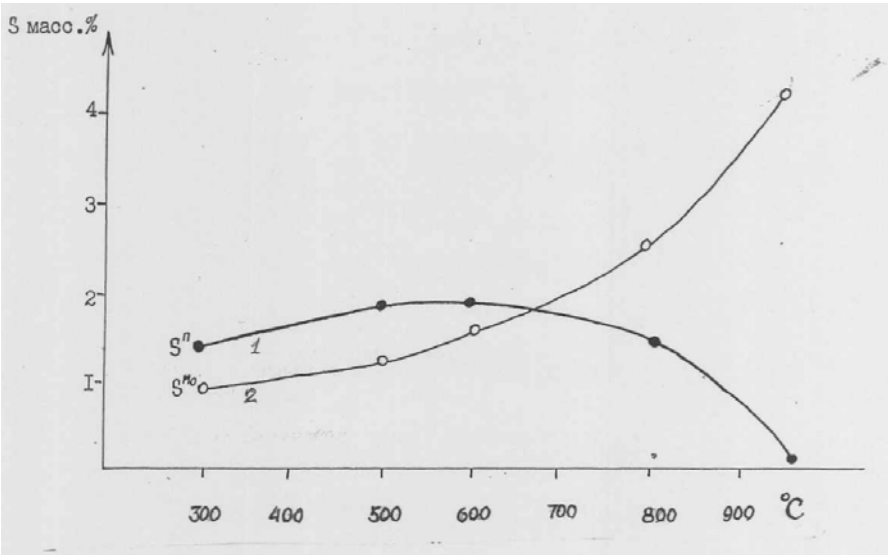


Рис. 76. Изменение содержания серы: 1) в составе оксисульфидов (S^n); 2) в составе MoS_2 (объемного), образованного из поверхностных Mo-соединений, расположенных на L-центрах, после водной экстракции в зависимости от температуры сульфидирования.

21.Механизм сульфидирования и восстановления оксидной Al–Ni–Mo системы

Без понимания механизма сульфидирования невозможно предвидеть эффективность того или иного способа сульфидирования. При исследовании оксидных АНМ катализаторов методами ЭСДО, КРС, ДТА, РФА было установлено присутствие структур в объеме носителя ($NiAl_2O_4$, $Mo_2(AlO_4)_3$) и структур, расположенных на поверхности носителя (см. рис.70). Выше (раздел 16) отмечалось, что данные спектров КР однозначно свидетельствовали о присутствии на поверхности оксида алюминия кристаллитов $Mo_7O_{24}H_n$ и $NiMoO_4$. Структуры, представленные простыми молибдатами (MoO_4), рассматривать отдельно не имеет смысла, так как они представляют частный случай более сложных полианионных структур. К представительному типу структур, из которых при сульфидировании формируется каталитически активные, относятся структуры типа $NiMoO_4$, которые не связаны с носителем и существуют самостоятельно, и структуры типа кристаллитов $Mo_7O_{24}H_n$, связанные с носителем химическими связями Al–O–Mo. Причем последний тип подразделяется на два вида, один из которых примыкает непосредственно к поверхности оксида алюминия, а второй связан с поверхностью через внерешеточные катионы алюминия (L-центры), что приводит к появлению свободного пространства между кристаллитом и носителем (имеется лишь точечный контакт), хотя формально и в этом случае имеется связь Al–O–Mo. Водной экстракцией с носителя такие кристаллиты не удаляются, однако они могут быть удалены щелочной обработкой, т.е. при взаимодействии с подвижными анионами OH^-, SH^-по реакции анионного обмена.

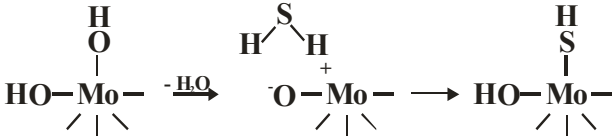
Мы не располагаем кристаллохимическими данными относительно молибдата никеля, но опираясь на его свойства и поведение при различных обработках, считаем, что эта структура должна быть близка по своему строению к слоистым структурам. Молибдат никеля образуется из гептамолибдата аммония и азотнокислого никеля при 280-300°С. Молибдат никеля по своему поведению в процессах термообработки и восстановления позволяет считать, что катионы никеля находятся в двух позициях. Часть катионов находится в октаэдрической координации между Mo-слоями (пластинами), тогда как другая часть располагается на внешних поверхностях Mo-слоев.

Кристаллиты $Mo_7O_{24}H_n$ благодаря наличию гидроксильных групп на своей поверхности после взаимодействия с раствором азотнокислого никеля и последующей термообработке, могут иметь на своей поверхности катионы никеля. Механизм такого взаимодействия такой же как и в случае γ-Al_2O_3.

Процесс сульфидирования АНМ оксидной системы проводился смесью H_2S (15%) + H_2 (85%). Рассмотрим на примере кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$ механизм сульфидирования и восстановления этой структуры [258].

При изучении методом ДТА и РФЭС сульфидированных сероводородом при различных температурах АНМ образцов, было установлено, что при температурах сульфидирования от 20 до 200°С на поверхности катализатора накапливается только «слабосвязанная» сера, представляющая собой адсорбированные молекулы H_2S. Эта «слабосвязанная» сера удаляется с поверхности катализатора бензолом или током водорода при 200°С. Образование сульфидов молибдена и выделения воды не наблюдается. Восстановления оксидномолибденовой фазы не происходит.

При температурах 250-300°С происходит несколько процессов. С 250°С начинается процесс дегидроксилирования Mo-оксидных компонентов, который сопровождается выделением воды. Молекула H_2S, попадая в поле электрического диполя, поляризуется и затем диссоциирует (схема 27). Образуется новая поверхностная SH-группа анионного типа и восстанавливается один гидроксил.



(27)

Этот процесс накопления SH-групп будет продолжаться до тех пор пока не исчезнут все гидроксилы, термоустойчивость которых ниже 300°С. Отметим, что разделение процессов сульфидирования и восстановления носит достаточно условный характер и точно определить температурные границы каждого из этапов процесса, по-видимому, невозможно. И, тем не менее, если сравнить энергии связей Есв. в молекулах водорода и сероводорода

молекула	H_2S	H_2
Есв. $\left(\frac{ккал}{моль}\right)$	81	103

то видно, что молекула сероводорода в первую очередь будет подвергаться диссоциации в электрическом поле диполя при 250°С, тогда как водород мало участвует в восстановлении Мо-оксидных структур, поскольку известно, что диссоциация водорода это высокоэндотермичный процесс. Этим объясняется его малая реакционная способность при невысоких температурах.

Следует отметить, что на диссоциацию молекул, кроме величины $E_{св.}$ в молекулах существенно влияет величина их дипольного момента. Дипольный момент в молекуле H_2 равен нулю, а в молекуле H_2S равен 0,93 дебая (слабая полярность). В молекуле H_2O дипольный момент равен 1,84 дебая (сильная полярность). Сильная полярность молекулы воды, несмотря на то, что $E_{св.}$ равна 117,6 ккал/моль, способствует тому, что диссоциация молекул на поверхности твердого тела наступает при низких температурах вплоть до комнатной.

Вернемся к процессу сульфидирования. Итак, в интервале 250-300°С, из оксидного Ni–Mo-компонента катализатора при термовоздействии выделяется вода. Весь катализатор находится в потоке газовой смеси H_2S+H_2 в присутствии воды. Взаимодействие сероводорода с водой приводит к образованию сероводородной кислоты. Эта кислота достаточно слабая и диссоциирует ступенчато:

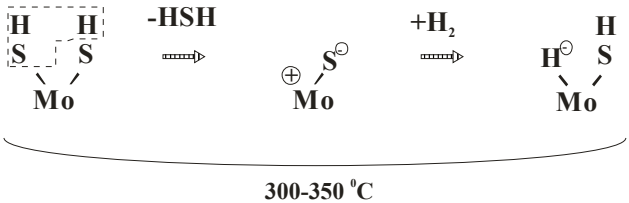
$$H_2S \leftrightarrow H^+ + (HS)^- \quad (K_1= 9\cdot10^{-8})$$
$$(HS)^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-} \quad (K_2= 4\cdot10^{-13}).$$

При температурах 250-300°С эти константы существенно возрастают. С другой стороны, также известно [227], что в водных растворах сульфид-ион энергично гидролизуется $S^{2-} + H_2O = (SH)^- + (OH)^-$ (K= ~1). Из этих данных видно, что в среде, окружающей АНМ катализатор, имеются OH^- группы, SH^- группы, H^+ протоны, анионы S^{2-}, молекулы водорода и воды.

Примерно с 300°С начинается качественно новый этап сульфидирования АНМ катализаторов. Теперь в качестве активного восстанавливающего агента выступает водород. Одновременно с процессом восстановления проходит процесс сульфидирования. Нами [228] был изучен процесс восстановления в водороде Мо-структур в АНМ катализаторах. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР ионов Mo^{5+} от температуры восстановления водородом носит экстремальный характер. Максимальная интенсивность сигнала наблюдалась при 350°С. Анализ восстановленных образцов методом РФЭС показал, что при увеличении температуры с 350 до 450°С наблюдается появление ионов Mo^{4+} и увеличение их количества

при уменьшении количества ионов Mo^{5+}. С 300 до 400°С продолжается выделение воды и наблюдается на выходе из реактора повышенное содержание сероводорода по сравнению с входом, что также наблюдали, но не объяснили авторы [229, 230].

Процессы, происходящие при сульфидировании с 300 до 400°С еще более усложняются. В этом температурном интервале продолжается процесс выделения воды за счет удаления оставшихся гидроксилов, начинается и происходит процесс выделения сероводорода за счет термодесорбции SH групп поверхности и происходит удаление внутриобъемных анионов кислорода из Mo-структур. Механизм термодесорбции SH групп такой же как и OH групп (схема 28).



(28)

Деструкция SH групп сопровождается выделением сероводорода. Это тот сероводород, который дает увеличение его количества на выходе из реактора. При этом образуется диполь $\overset{+}{Mo}-\overset{-}{S}$, попав в поле которого, молекула H_2 при 300-350°С диссоциирует; восстанавливается одна SH группа и образуется новая Mo–H гидридная группировка. Для переходных элементов, в том числе и Mo, известны комплексные молекулы или ионы, содержащие связи Mo–H [227].

Рассмотрим подробнее механизм восстановления водородом Mo-оксидных структур на примере кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$. Кристаллический анализ объемной модели кристаллита Mo_7O_{24} показал, что эта частица может иметь до 22 гидроксильных групп, обладающих разными свойствами – от основных (концевые) до кислотных (мостиковые). Условно выделим в кристаллите два уровня расположения катионов молибдена (рис.77). На верхнем уровне (А) находятся $3Mo^{6+}$, на нижнем уровне (Б) – $2Mo^{6+}$ + $2Mo^{6+}$ (два последних расположены за плоскостью чертежа). Гидроксилы, находящиеся на разных уровнях расположения катионов Mo^{6+}, будут иметь разную термоустойчивость по причине их разной протонизации.

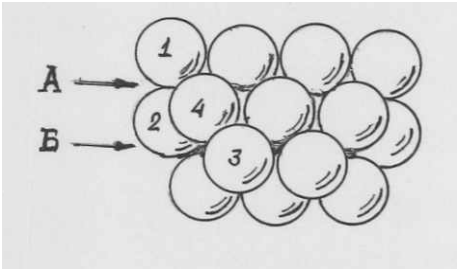
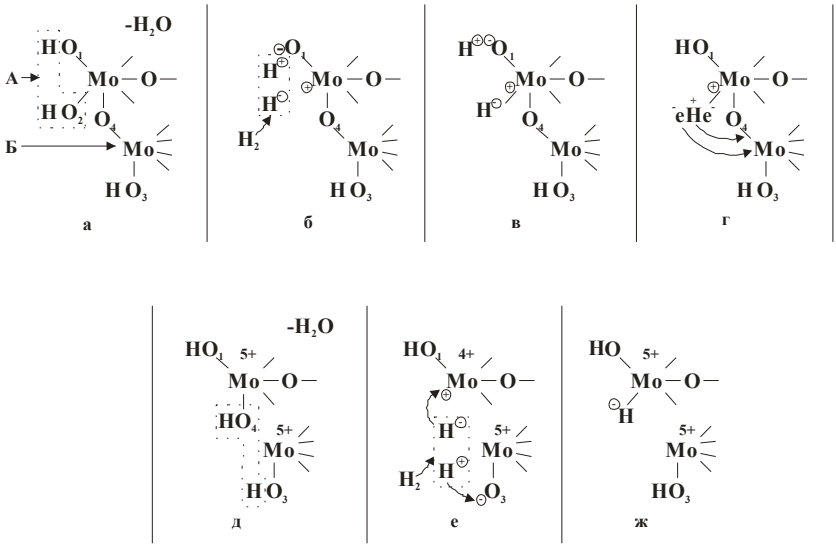


Рис. 77. Модель кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$. Цифрами 1-4 обозначены анионы кислорода, которые рассматриваются в процессе восстановления в схеме 29.

Поскольку структура $Mo_7O_{24}H_n$ достаточно сложна для изображения на плоскости, то целесообразно провести анализ процесса на отдельном фрагменте кристаллита (схема 29). Внерешеточных катионов в кристаллите нет. Все катионы Mo^{6+} находятся в октаэдрическом окружении анионов кислорода. Пронумеруем условно несколько поверхностных гидроксильных групп ^1OH, ^2OH, ^3OH и мостиковый анион Mo–^4O–Mo кристаллита (схема 29а). Процесс восстановления оксида молибдена начинается с реакции дегидроксилирования, которая сопровождается выделением воды. В результате этой реакции в структуре появляется электрический диполь O_1^--Mo^+ (схема 29, а, б).



(29)

Последующее взаимодействие молекулы водорода с диполем приводит к ее гетеролитической диссоциации на H^+ и H^- (схема б). Восстанавливается один из гидроксилов, а на месте второго локализуется гидрид-ион H^- (схема в). Гидрид-ион состоит из протона и двух электронов ($\overset{-}{e}\overset{+}{H}\overset{-}{e}$). Из-за нарушения симметрии в полиэдре и перераспределения электронной плотности по оставшимся связям, протон, благодаря своим исключительным свойствам, будет взаимодействовать со связью Mo–^{4}O, образуя новую ^{4}OH группу, а два электрона распределяются между двумя катионами молибдена, образуя ионы Mo^{5+} (схема 29, г, д). В результате этих реакций из фрагмента удален один анион кислорода, появилась новая OH группа и два иона Mo^{5+}.

Удаление первых анионов кислорода из решетки кристаллита приводит к еще большему искажению полиэдров и перераспределению электронов, что облегчает атаку протона по связям с повышенной электронной плотностью. Продолжающееся термовоздействие приводит к дегидроксилированию следующей пары гидроксилов ^{4}OH и ^{3}OH, выделению воды и образованию новой ионной пары. Присутствие молекулы водорода в поле диполя сопровождается ее гетеролитической диссоциацией (схема 29, д, е). Образуется гидридная группа H–Mo и восстанавливается гидроксил ^{3}OH (схема 29, ж). Далее следует повторение схемы «г» и «д», приводящее к появлению ионов Mo^{4+}, Mo^{5+} и следующей OH группы. Считаем, что по такой схеме происходит восстановление оксида в водороде. В результате восстанавливающий агент, молекула H_2, отдает свои электроны окислителю, что и является определяющим фактором реакции восстановления.

Существенным моментом является то, что выделяющаяся вода образуется не за счет взаимодействия молекулы H_2 с атомом кислорода решетки, а за счет разрушения гидроксильного покрова оксида. Из приведенных схем видно, что после образования Mo^{5+} и Mo^{4+} нарушается монолитность кристаллита Mo_7O_{24}. Удаление некоторого количества анионов кислорода приводит к появлению пустот или анионных вакансий в структуре кристаллита.

Вернемся к процессу сульфидирования. К анионам S^{2-}, образовавшимся при диссоциации сероводородной кислоты, добавляется дополнительное количество S^{2-} за счет термической диссоциации молекул H_2S, происходящей при повышении температуры до 350°C и выше [231]. Анионы S^{2-}

имеют возможность образовать связь Mo–S–Mo, заполнив анионные вакансии около ионов Mo^{4+}, поскольку вакансию около иона Mo^{5+} заполнить нельзя из-за различия в размерах S^{2-} и O^{2-}. Кроме того, выделяющаяся вода продолжает взаимодействовать с S^{2-} образуя SH^- и OH^-. При достижении определенного количества анионы гидроксила OH^-, равно как и анионы SH^-, начинают замещать доступные со всех сторон полианионы $Mo_7O_{24}H_n$, расположенные на L-центрах. Восстанавливается первоначальная функция внерешеточного катиона Al^{3+} как центра адсорбции (электроноакцепторный центр), а Mo_7O_{24}, потеряв связь с носителем, подобно $NiMoO_4$, подвергается восстановлению и сульфидированию.

Из экспериментов следует, что наиболее легко, то есть при относительно низких температурах ~300°C, сульфидируется Mo-оксидная фаза $NiMoO_4$, имеющая слоистоподобную структуру, и не связанная химическими связями с носителем. При этом оксидные структуры перестраиваются в сульфидные с образованием MoS_2, структурный мотив которого образован тригональными призмами.

Mo-оксидные структуры типа $Mo_7O_{24}H_n$, являющиеся одним из представительных компонентов катализатора, плотно примыкающие к носителю и образовавшие химические связи Al–O–Mo, сульфидируются при повышенных температурах 350-400°C и выше, однако полного замещения кислорода на серу не происходит в процессе сульфидирования даже при 600-650°C. В этом случае имеем дело с оксисульфидными структурами $Mo_7O_XS_Y$.

Кроме того, здесь уместно отметить следующее. Как отмечается в [143, 65] согласно закону Магнуса-Гольдшмидта, представляющему собой также первое правило Полинга, определены значения отношений радиусов ионов для различных координационных чисел (к.ч.), которые определяют устойчивость структур. Известно значительное число катионов, которые изменяют свое к.ч. 6 на к.ч. 4 при замене аниона O^{2-} на S^{2-}, то есть при переходе от оксидов к сульфидам.

Согласно [65] величины радиусов ионов имеют следующие значения:

Ион	O^{2-}	S^{2-}	Mo^{4+}	Mo^{6+}
Радиус Å	1,36	1,82	0,68	0,65

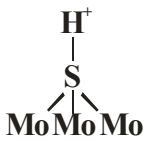
Рассмотрим отношения радиусов молибдена к радиусам кислорода и серы.

Отношение Mo/ O^{2-}		Отношение Mo/ S^{2-}	
Mo^{4+} 0,68/1,36 = 0,5 октаэдр Mo^{6+} 0,65/1,36 = 0,48	октаэдр	Mo^{4+} 0,68/1,82 = 0,37 тетраэдр Mo^{6+} 0,65/1,82 = 0,36	тетраэдр

Величины отношений радиусов ионов показывают, что в процессе сульфидирования Mo-структура из октаэдрической становится тетраэдрической. Эти данные указывают на то, что (Mo–O) структура достаточно сильно перестраивается, и она никак не может соответствовать структуре молибденита MoS_2. Сейчас затруднительно точно определить строение этой структуры, но одно известно точно, что нижняя часть этой структуры имеет ионы кислорода, через которые осуществляется прочная связь с носителем, а верхняя часть имеет ионы серы, соединяющие катионы молибдена и поверхностные группы SH и Mo–H.

Рассмотрим второй представительный компонент катализатора – кристаллит MoS_2. На рис.78 показан план или торцевая грань кристаллита MoS_2, имеющего треугольную форму. Следуя основному принципу кристаллохимии о балансе зарядов, необходимом для существования стабильных структур, считаем, что края кристаллита оканчиваются группами SH^- анионного типа. Атомы серы, находящиеся между тремя ионами молибдена, вследствие искажения полиэдров, а, следовательно, несбалансированности зарядов, взаимодействуют с протонами, образуя мостиковые протонодонорные центры. Наибольшей протонизацией будет обладать $S–H^+$ группа, расположенная в центре треугольника.

Таким образом, в представленном на рис. 78 плане кристаллита MoS_2 имеют место 15 SH^- групп анионного типа $Mo–SH^-$ и 10 $S–H^+$ групп катионного типа:



Обращаем внимание на то, что угловые катионы молибдена имеют две анионные SH^- группы. Эти SH^- группы должны обладать большей величиной отрицательного заряда, чем остальные SH^- группы. Аналогично и катионные гидроксилы будут различаться величиной положительного

заряда в зависимости от местоположения в структуре. Итак, кристаллит находится в электронейтральном состоянии, все заряды сбалансированы. В процессе обработки кристаллита MoS_2 в водороде при 300-350°С происходят следующие изменения. Рассмотрим фрагмент нижней кромки треугольника.

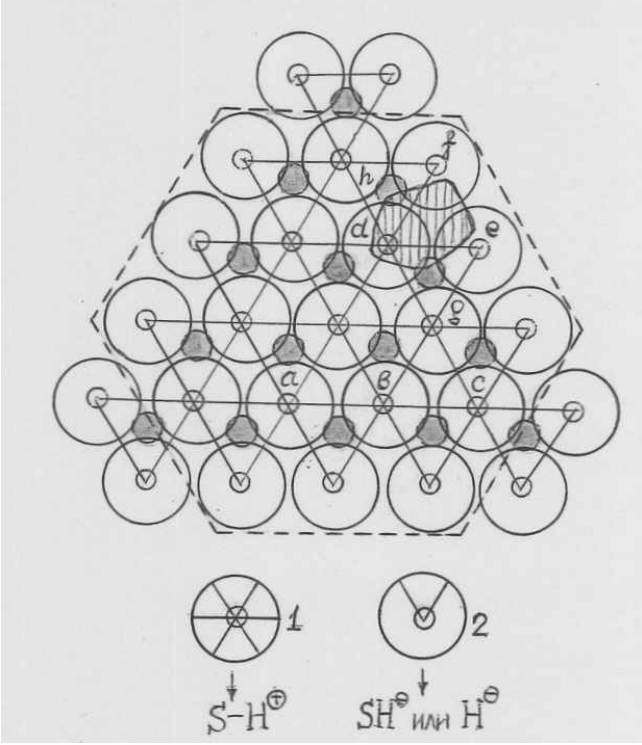
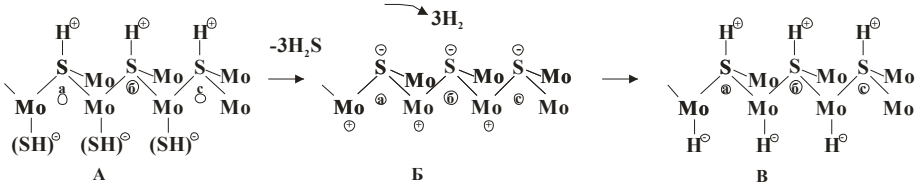


Рис.78. Модель кристаллита MoS_2 (план).

Темные круги – катионы молибдена; большие круги 1 – мостиковые кислотные $S–H^+$ группы, 2 – концевые основные SH^- или H^- группы.

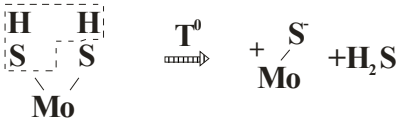
Заштрихованный пятиугольник – молекула тиофена; представлена в соответствующем с размерами анионов S^{2-} масштабе.

Термовоздействие при ~300°С приводит к удалению SH групп и образованию молекул H_2S по схеме 30, А, Б. В структуре MoS_2 появляются ионные пары $Mo^+–S^-$. Последующее взаимодействие молекулы H_2 с ионной парой сопровождается гетеролитической диссоциацией H_2 на H^+ и H^- и образованием структуры с гидрид-ионами (схема 30, В).



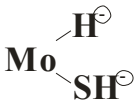
(30)

Перевести все анионные SH^- группы в молекулы H_2S при данных температурных условиях (~300°C), по-видимому, невозможно по причине меньшего количества протонных SH^+ центров, чем анионных SH^- групп. Повышение температуры процесса до 350-400°C приводит к деструкции более термоустойчивых угловых парных SH^- групп по схеме:

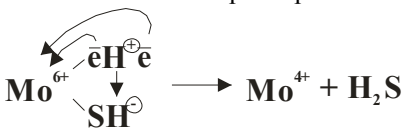


(31),

выделению молекулы H_2S и образованию ионной пары. Присутствие молекулы H_2 в поле этого диполя приводит к гетеродиссоциации и образованию:



Продолжение этой процедуры приводит к выделению молекулы H_2S, а катион Mo^{6+} приобретает заряд Mo^{4+} по схеме:



(32).

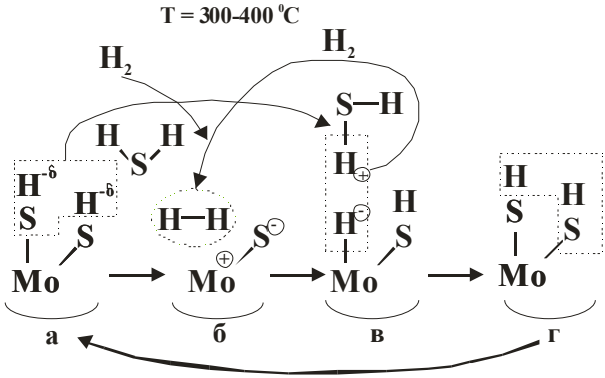
Итак, в процессе взаимодействия кристаллита MoS_2 с водородом большая часть краевых SH^- групп заменяется на гидрид-ионы, а с угловыми катионами молибдена происходит постепенно процесс восстановления вплоть до их полного восстановленного состояния – Mo° и отделения от решетки треугольного кристаллита MoS_2. При этом треугольник превращается в гексагон (рис.78, пунктир). Приведенный механизм взаимодействия водорода с кристаллитом MoS_2 треугольной формы, объясняет экспериментальные факты, полученные в работе [233], в которой авторы с помощью

метода сканирующей туннельной микроскопии получили изображение кристаллита MoS_2 в форме треугольника в среде H_2S и в форме гексагона в среде H_2.

Из приведенных схем (29-32) восстановления и сульфидирования становится ясным, что Mo–S-структуры в катализаторах гидроочистки изменяют свое строение и геометрическую форму в зависимости от внешней среды и температуры. По видимому, это явление наиболее характерно для объемных MoS_2 кристаллитов, не связанных с поверхностью.

В связи с тем, что сульфидирование оксидных систем проводилось смесью H_2S+H_2, то с неизбежностью в сульфидных структурах должны присутствовать и SH^- группы и гидрид-ионы H^-. Соотношение между этими группами будет зависеть от соотношения между H_2S/H_2 и от температуры, при которой эта газовая смесь функционирует около/вокруг катализатора.

В процессе сульфидирования Mo-оксидного компонента образуются неподвижные элементы сульфидной структуры со связями Mo–S–Mo и подвижные структуры Mo–H и Mo–SH. Подвижность их заключается во взаимном обмене. Фрагмент сульфидной структуры, показанный на схеме 33а, имеет место как на углах кристаллита $Mo_7O_XS_Y$, так и на углах кристаллов MoS_2 [152].



(33)

На схеме 33 показаны процессы, которые происходят на поверхности сульфидированного катализатора до поступления сырья. Действие температуры вызывает деструкцию SH групп (а), сопровождающуюся выделением молекулы H_2S. Это приводит к образованию электрического диполя $Mo^+–S^-$ (б). Расстояние между центрами диполя поверхности соответствует размеру молекулы H_2 (D = 2,5Å); (Mo^{4+}) R = 0,68Å + (S^{2-}) R =

1,82Å = 2,50Å. Присутствие молекулы водорода, поступающей с потоком газа, в поле диполя приводит к ее гетеролитической диссоциации с восстановлением одной SH группы и новой гидридной структуры Mo– H^-. Поскольку гидрид-ион обладает сильными основными свойствами [152], а в зоне реакции присутствует протонодонорная молекула H_2S, образовавшаяся в процессе термодеструкции двух SH групп, то происходит отщепление протона от H_2S с образованием и последующим выделением молекулы водорода (в) и восстановление второй SH группы (г). Молекула водорода может участвовать в образовании гидридной структуры (б), а катион молибдена с двумя SH группами превращается в структуру (а). Из схемы видно, что между тремя структурами существует динамическое равновесие; преобладание в смеси водорода приводит к структуре (б → в) и, наоборот, преобладание H_2S приводит к структуре (г → а). Изменяя соотношение H_2/ H_2S, можно управлять механизмом сульфидирования и количеством активных центров катализа.

22.Схематическая модель Al–Ni–Mo катализатора после сульфидирования

Анализ результатов исследования структурно-фазового и элементного состава в нанесенной системе Al–Ni–Mo после сульфидирования при различных температурах методами рентгенографии, электронной микроскопии, а также с применением аналитических методов и специально разработанных методик позволяет сделать следующие выводы о состоянии активных компонентов.

На блок-схеме рис. 79 условно показаны структуры, присутствующие на Al_2O_3 после сульфидирования. Номера над символами структур соответствуют номерам оксидных структур катализатора до осернения (рис.70).

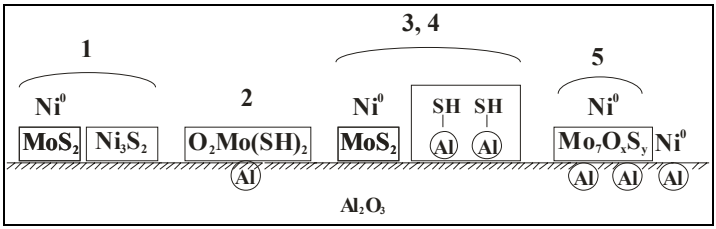


Рис. 79. Блок-схема возможных сульфидных структур на алюмооксидном носителе.

Структура сульфидированного катализатора очень сильно отличается от структуры оксидного катализатора, из которого она образовалась. В сульфидированных образцах присутствуют объемные частицы MoS_2, промотированные никелем; рентгеноаморфные частицы (d < 30Å) сульфида никеля, кристаллическая фаза Ni_3S_2, образованные из оксидной структуры 1 (рис.70). После сульфидирования при высоких температурах (400-500°C) из оксидных структур 3 и 4 образовались также две структуры: MoS_2 + Ni° и открылись L-центры с SH группами. Из оксидной структуры 5 образовалась оксисульфидная структура $Mo_7O_XS_Y$, так же как и структура 2. Непосредственно к оксисульфидной структуре 5 примыкают или находятся в непосредственной близости к ней мелкодисперсные частицы металлического никеля – структура 6. Не исключено присутствие Ni° на оксисульфидной структуре 5.

Структуры, не имеющие химических связей с носителем, изображены прямоугольниками, неплотно примыкающими к линии условной поверхности носителя.

С увеличением температуры термообработки катализаторов в среде H_2 – H_2S наблюдается наряду с насыщением связей поверхностного Mo с серой (отношение S^n / Mo^n увеличивается), разрушение оксисульфидного слоя (количество Mo^n и S^n уменьшается). Одновременно происходит рост кристаллитов MoS_2, причем преимущественно с торцов. Кристаллический Ni_3S_2 ($d > 30Å$) наблюдается при $T \geq 500°C$. Значительная доля никеля не переходит в сульфидную форму. Часть никеля даже при высоких температурах сульфидирования остается в виде малых кристаллитов чистого металла с $d = 5$-$8Å$, другая часть никеля вплоть до 800-900°C остается в решетке носителя.

23.Каталитические свойства объемных сульфидных и поверхностных оксисульфидных структур

В настоящее время установлено, что активными в гидрогенизационных процессах являются слоистые кристаллиты MoS_2, промотированные Ni, причем никель локализован на торцевых гранях кристаллитов. Роль сульфидов и оксисульфидов молибдена в реакциях гидрирования и гидрообессеривания не вполне ясна. Обоснованные данные о связи между структурно-фазовым состоянием Mo и Ni в оксидном предшественнике, и затем после сульфидирования катализаторов и их активностью до начала наших работ отсутствовали.

С целью выявления наиболее эффективных фаз и структур, а также их оксидных предшественников, было проведено сопоставление структурно-фазового состояния Ni–Mo компонентов в АНМ катализаторах с их активностью в реакциях гидрирования о-ксилола и гидрообессеривания тиофена.

Для испытаний были использованы образцы катализаторов (см. табл. 15) до и после водной экстракции объемных структур. После сульфидирования в образцах до водной экстракции присутствовали, как объемный MoS_2, так и поверхностные оксисульфиды Mo. В образцах после водной экстракции оставались в основном оксисульфиды Mo, что следует из сопоставления S^{Mo} и S^{n} (рис.75 и табл.19).

Активность катализатора оценивали: 1) в реакции гидрообессеривания (ГДС) тиофена (30 масс.% тиофена в бензоле) при 0,5 МПа, объемной скорости смеси 8 $ч^{-1}$, 350°С и объемном отношении H_2 / (C_4H_4S + C_6H_6) = 1000 по методике [234]; 2) в реакции гидрирования (Г) о-ксилола, содержащего 3 масс.% серы в виде тиофена, при 6,0 МПа, объемной скорости 1 $час^{-1}$, 350°С и мольном отношении H_2 / C_8H_{10} = 6.

Данные по активности, а также численные значения параметра S^{n} / S^{Mo}, характеризующего соотношение поверхностных и объемных структур молибдена в катализаторах представлены в таблице 20.

Активность катализатора в реакции ГДС после ВЭ и сульфидирования при 300°С меняется незначительно по сравнению с исходным, сульфидированным в тех же условиях. Скорость реакции гидрирования о-ксилола после ВЭ снижается в 2,5 раза. Как было установлено, исходный катализатор и образец после ВЭ и после сульфидирования содержали одинаковое количество оксисульфидов; водная экстракция

приводит лишь к удалению части MoS_2 на стадии оксидного предшественника. Незначительное изменение ГДСА на образце после ВЭ по сравнению с исходным позволяет нам связать гидрообессеривающую функцию катализаторов с поверхностными оксисульфидами Mo, которые образуются на основе прочно связанных с носителем Mo-структур 2 и 5 рис. 79 и частично с MoS_2. Резкое уменьшение ГА после удаления объемных Ni–Mo соединений – структура 1, указывает на то, что активной фазой гидрирования являются, в основном, кристаллиты MoS_2, промотированные никелем, сформированные на основе этих соединений в процессе сульфидирования исходного катализатора [240, 241].

Таблица 20. Каталитические характеристики катализатора (исходный / после ВЭ)

№ п/п	Температура сульфидирования, °С	Гидродесульфидирование (ГДС) $\frac{\text{ммоль } C_4H_4S}{\text{г·час}}$	Гидрирование (Г) $\frac{\text{ммоль } C_8H_{10}}{\text{г·час}}$	ГДСА : ГА	$S^n : S^{Mo}$
1	300	13,20 / 10,74	2,63 / 1,13	5:1 / 10:1	4:1 / 16:1
2	600	14,80 / 9,75	3,61 / 1,12	5:1 / 9:1	4:1 / 11:1

Увеличение температуры обработки катализаторов в H_2 – H_2S до 600°С сопровождается возрастанием гидрирующей активности исходного катализатора на 40%, в то время как гидрообессеривающая активность возрастает только на 12%. Для катализатора после ВЭ увеличение температуры сульфидирования до 600°С практически не приводит к возрастанию ГА; ГДСА при этом снижается на 10%.

Выше было установлено, что повышение температуры сульфидирования катализаторов приводит к возрастанию содержания объемной фазы MoS_2. Увеличение доли объемной фазы MoS_2, промотированной никелем $[(MoS_2)\cdot Ni^0]$, которая ответственна за реакцию гидрирования, происходит за счет уменьшения Ni-содержащих Mo-структур, ранее располагавшихся на L-центрах, что приводит к возрастанию ГА и некоторому снижению ГДСА.

Установленные закономерности в изменении каталитических свойств катализаторов с изменением их структурно-фазового состояния количественно хорошо отражаются в корреляции соотношений скоростей гидрообессеривания и гидрирования и содержаний поверхностных и объемных сульфидов Mo (табл.16).

С увеличением отношения S^n/S^{Mo} увеличивается и отношение ГДСА/ГА. Наблюдаемое увеличение отношения

ГДСА/ГА только в 2 раза, тогда как отношение S^n/S^{Mo} возрастает в 4 раза, при переходе от исходного образца к образцу после ВЭ (температура сульфидирования 300°С) отражает тот факт, что гидрообессеривание протекает на оксисульфидных и частично на MoS_2, а гидрирование ароматических углеводородов – большей частью на MoS_2. При увеличении температуры термообработки катализаторов в среде H_2/H_2S до 600°С указанные величины сближаются по своим значениям, что отражает деструкцию оксисульфидного слоя.

Таким образом, отношение S^n/S^{Mo} хорошо реагирует на относительное изменение ГДСА и ГА и может служить условным показателем селективности АНМ катализаторов.

Роль Ni в промотировании каталитической активности

Определение роли сульфидов никеля в каталитических реакциях проводили на модельной системе с использованием приема экстрактивного удаления сульфидов никеля из системы [235].

Использовали сульфидированный молибдат никеля. Исходный образец молибдата никеля, полученный прокаливанием оксидов Ni и Mo (Ni : Mo = 1:1) содержал после окончательной термообработки при 800°С, по данным рентгенофазового анализа, 83 масс.% $NiMoO_4$; 6 масс.% NiO; 11 масс.% MoO_3. Образец был сульфидирован в протоке H_2+H_2S при 400°С до стабильного фазового состава и содержал, по данным рентгенофазового анализа 26% масс. Ni_3S_2; 67% масс. MoS_2; 7% мас. MoO_2.

На рис. 80 представлены дифрактограммы образцов до и после обработки в HCl. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что пики, отвечающие фазе Ni_3S_2, полностью исчезли. На дифрактограммах образцов после кислотной обработки присутствуют только пики MoS_2 и MoO_2. Дисперсность MoS_2 по данным рентгенографии осталась прежней, что следует из одинакового уширения пиков дисульфидов.

По данным рентгенофлуоресцентного и химического анализа образцов после экстракции в Mo-содержащем образце присутствует 1,5 масс.% Ni, что в пересчете на Ni_3S_2 соответствует 2,0 масс.%.

Чувствительность метода в обнаружении дифракционных линий Ni_3S_2 в присутствии MoS_2 определяли на механических смесях; к экстрагированным образцам добавляли Ni_3S_2 в различном количестве и проводили съемки дифрактограмм.

Установлено, что для выявления линий Ni_3S_2 необходимо содержание сульфида никеля в смесях не менее 0,2 масс.%.

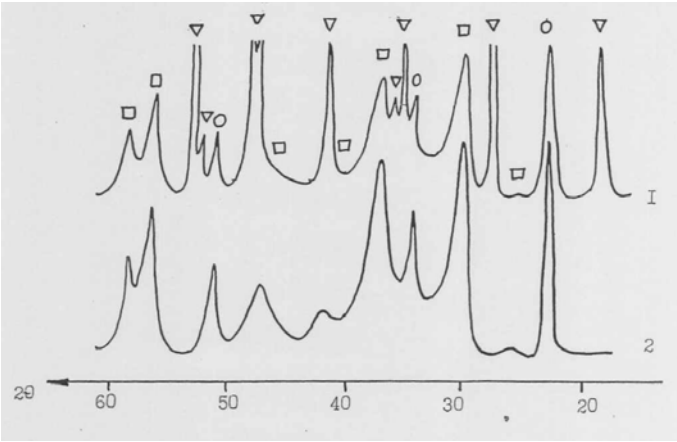


Рис.80. Дифрактограммы сульфидированного $NiMoO_4$:
1 – до, 2 – после обработки HCl.
∇ – Ni_3S_2, O – MoO_2, □ – MoS_2.

Поученная совокупность данных позволяет сделать вывод, что кислотная обработка практически полностью удаляет кристаллический Ni_3S_2, еще более легко удаляется кислотой аморфный сульфид Ni, не затрагивая при этом ~1,5 масс.% Ni в какой-то иной форме, отличной от сульфидной. Считаем, что это количество никеля находится в металлической форме с размерами кристаллитов $d \approx 5\text{-}10$Å. По данным магнитных измерений никель, остающийся в образцах после экстракции Ni_3S_2 и находящийся в мелкодисперсной форме, сигнала ФМР не дает.

Образцы сульфидированного $NiMoO_4$ до и после экстракции Ni_3S_2 испытывали на активность при 250°C, давлении 4,0 МПа в реакции гидри-рования о-ксилола, содержащего 3 % масс. серы в виде тиофена. Объемная скорость по сырью составляла 1 $час^{-1}$ при мольном отношении $H_2 : C_8H_{10} = 6$.

Было установлено, что удаление фазы Ni_3S_2 с сохранением в образце 1,5% Ni, связанного с фазой MoS_2, приводит к увеличению активности в данной реакции с 2,3 до 3,6 ммоль C_8H_{10} /г·час соответственно, что объясняется удалением стерических препятствий, создаваемых сульфидом никеля.

Таким образом, активной фазой в гидрировании является MoS_2, промотированный никелем; объемный сульфид Ni_3S_2 – практически не активен.

24.О механизмах реакций гидрогенизационных процессов

В нашей монографии [152] были рассмотрены основные положения механизмов реакций расщепления углеводородов в процессах крекинга, гидрокрекинга, гидроизомеризации, гидрирования и гидроочистки, исключая карбоний-ионную теорию. Считаем, что все перечисленные реакции имеют один и тот же механизм, необходимым условием которого является присутствие ионной кислотно-основной пары на катализаторе и одновременное действие основного и кислотного центра. В роли кислоты выступает свободный протон, в роли основания – анион катализатора.

Принято считать, что молекула водорода при взаимодействии с металлами переходного периода диссоциирует на два атома Н, которые затем внедряются в кратные связи молекулы-реактанта, то есть осуществляется реакция гидрирования. Однако остаются неясными, по крайней мере, два вопроса. Первый – каковы причины и какие силы способствуют диссоциации молекулы H_2 на два электронейтральных атома? Второй – чем же объясняется абсолютная реакционная активность атома водорода, который представляет собой электронейтральную систему, состоящую из протона и электрона?

Автором [152], в плане развития концепции ионных пар, было высказано положение о том, что молекула H_2 при взаимодействии с переходными металлами при относительно невысоких температурах (~300°С) диссоциирует на H^+ и H^-. Такой же вывод был сделан ранее в [163, 185], где отмечалось, что энергия такой гетеролитической диссоциации H_2 составляет ~32 ккал/моль, что казалось бы противоречит известным термодинамическим данным, согласно которым для диссоциации водорода с гомолитическим распадом требуется затратить 103,2 ккал/моль, а для гетеролитической диссоциации – 365 ккал/моль. Попытаемся понять причину этого противоречия. Считаем, что причина кроется в свойствах поверхности металла и механизме взаимодействия с ним молекулы H_2.

24.1. Физико-химические соображения о строении металла

Что такое металл? Существует несколько теорий и представлений о строении металла – теория валентных связей,

зонная теория, электронная теория и другие. Как отмечалось в [64], стало почти аксиоматичным утверждение, что свойства металлических катализаторов связаны с наличием d-орбиталей и d-электронов. Однако по этому поводу следует заметить, что в природе существуют материалы, проявляющие свойства металлов, но не имеющие d-электронов – Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca. Но эти металлы ни в одной из вышеназванных теорий не рассматриваются. Здесь уместно привести очень красноречивое высказывание К.Бернара: «Когда попадается факт, противоречащий господствующей теории, нужно признать факт и отвергнуть теорию, даже если таковая поддерживается крупными именами и всеми принята».

В соответствии с физическим определением металл – это ионная решетка, погруженная в электронный газ, под которым понимаются электроны, свободно перемещающиеся по кристаллу. Однако все исследователи предпочитают оперировать с атомами, но не с ионами. Считается, что в узлах решетки находятся только атомы. Возникает вопрос – откуда же в кристалле взялись свободные электроны? Извне в атомную решетку они не могли быть внедрены, поскольку атомы являются электронейтральными частицами и другим частицам с отрицательным зарядом, то есть электронам, там нет места с точки зрения электростатики и принципа сохранения баланса зарядов.

Металлическая структура сильно отличается от твердотельных структур, имеющих атомную решетку с ковалентными связями, как у алмаза и ионную решетку, как у NaCl. Металлическая связь характерна только для твердого и жидкого состояний: она является свойством не отдельных атомов, а их агрегата.

Полинг в [255] высказал мысль, что связи в металлах можно трактовать как ковалентные, нелокализованные. Резонанс одно- и двухэлектронных связей между разными парами атомов дает выигрыш энергии. Идея суперпозиции, или резонанса валентных структур была развита Слетером (1931г.) и Полингом (1932г.). Обычно для иллюстрации теории резонанса в качестве примера рассматривают молекулу бензола. Прежде оставался неясным физический смысл делокализации двойных связей. Резонанс обусловлен делокализацией электронов, и что очень важно, конфигурация ядер во всех резонансных структурах одинакова.

Резонанс валентных структур имеет место не только в молекуле бензола, но во всех случаях, когда возможно несколько валентных схем, так как дополнительный обмен всегда дает выигрыш в энергии. С увеличением числа

возможных структур выигрыш энергии обычно растет. Если энергии двух структур равны, то резонанс максимальный. Следует отметить, что обмениваться могут состояния с одним и тем же суммарным спином всех электронов. Так, в бензоле суммарный спин шести электронов во всех возможных структурах равен нулю. Бензольное ядро нельзя рассматривать как систему из трех ординарных и трех двойных связей. Каждая связь не двойная и не ординарная, а имеет промежуточный характер.

Некрасов в своем труде [231] отмечал, что структура металла состоит из нейтральных и ионизированных атомов, т.е. атомов, отщепивших свои валентные электроны. В совокупности атомов переход электрона от нейтрального атома к ионизированному может происходить без затраты энергии.

Так как металлы имеют кристаллическое строение, то конфигурация ядер атомов есть величина постоянная для данного типа решетки. Из этого можно заключить, что согласно Полингу имеет место делокализация электронов, и вследствие резонанса и легкости образования ионных состояний происходит непрерывное отщепление электронов от атомов. Как следствие этого, в металлической структуре непрерывно осуществляется обмен электронами, что дает выигрыш в энергии, и всегда имеется некоторое количество электронов, не принадлежащих в данный момент каким-либо определенным атомам. Именно эти электроны и участвуют в образовании металлической связи. В связи с этим металлический кристалл можно рассматривать как пространственную решетку, в узлах которой располагаются нейтральные атомы и положительные ионы. Между узлами находятся электроны. Однако это не обобществленные электроны, свободно перемещающиеся по решетке кристалла. При сближении электронов с катионами образуются нейтральные атомы, которые снова распадаются на катионы и электроны. Отсюда следует, что в кристалле металла существует динамическое равновесие: $Me^0 \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$, где n – заряд катиона. Смысл этого равновесия состоит в том, что в одно мгновение это нейтральный атом, в другое мгновение – это катион + электрон.

Если в оксидах металлов кристаллическая решетка создается анионами кислорода, а катионы металлов являются ее наполнителями, то в металлах кристаллическая решетка создается катионами, а электроны являются ее наполнителями. В этом свете электроны можно назвать анионами решетки металла. Кристалл металла – это большая молекула,

содержащая одинаковые атомы/катионы, связь между которыми осуществляется электронами/анионами. Атом металла для понижения своей свободной энергии стремится объединиться с другим таким же атомом путем обобществления своих валентных электронов с внешнего энергетического уровня. Можно считать, что электроны являются связующими частицами, компенсирующими силы отталкивания катионов и удерживающими кристалл металла в стабильном состоянии.

Следует обратить особое внимание на то, что атомы металлов отличаются от катионов этих же металлов не только свойствами, но и размерами. Известно, что атомы металлов имеют размеры, превосходящие размеры катионов этих же металлов в среднем на 30-40%. Рассмотрим интересующий нас никель, который имеет по разным данным два типа решетки – гранецентрированную кубическую или гексагональную. Радиус атома Ni^0 составляет 1,25Å, но если от атома никеля отщепить два электрона, то катион Ni^{2+} приобретает радиус 0,74Å.

Считаем, что металл – это пульсирующая система, состоящая из нейтральных атомов, катионов и анионов, роль которых играют электроны. Металл – это система, состоящая из атомов/катионов, в которой идет непрерывный обмен электронами. На рис. 81 схематически показана формальная картина структуры (строения) металла. Большие круги изображают атомы никеля; малые круги со значками 2+ соответствуют Ni^{2+}; точки – свободные электроны.

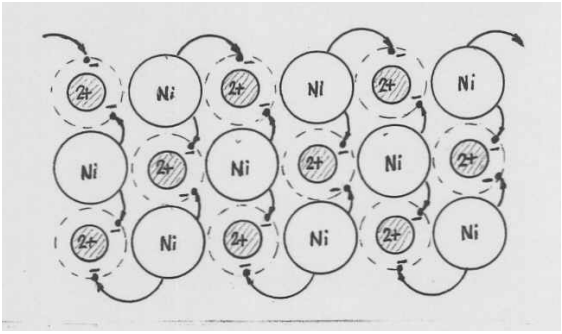


Рис. 81. Схема строения металлического никеля (план).

После отщепления электрона(нов) от атома образуется катион с меньшим размером и в этом освободившемся пространстве передвигается освободившийся электрон. Отщепившийся электрон не может быть свободным в полном смысле этого слова, его «свобода» ограничена расстоянием до соседнего катиона. Другими словами электрон может

перемещаться в пределах расстояния до соседнего катиона в любом направлении трехмерного пространства. Между соседними атомами/катионами происходит непрерывный обмен валентными электронами, что приводит к существенному выигрышу в энергии. Поскольку положения ядер в узлах решетки остаются фиксированными, то в соответствии с теорией резонанса валентные электроны, участвующие в связи, можно считать делокализованными. Огромное количество атомов/катионов в некоторой частице металла и еще большее количество электронов, перемещающихся на очень коротких расстояниях между двумя соседними атомами/катионами, создает впечатление существования свободных электронов, которые перемещаются по всему кристаллу.

Считается, что электропроводность, как и теплопроводность металла обеспечивается электронами, свободно перемещающимися по проводнику. Экспериментально показано, что прохождение тока через металлы совершенно не сопровождается переносом вещества. Отсюда следует, что все материальные частицы, составляющие металл – атомы, ионы и электроны при приложении разности потенциалов к проводнику не подвергаются перемещению по металлу, а остаются на своих местах или вблизи них. Известно, что ток распространяется по металлическому проводнику практически со скоростью света. Однако это совершенно не означает, что электрон «бежит» с такой скоростью от одного конца проводника до другого. В соответствии с нашими представлениями о строении металла считаем, что электрический ток обусловлен поляризацией атома, отщеплением электрона от атома металла и перемещением его к рядом расположенному катиону с превращением последнего в атом за очень короткое время и скоростью сопоставимой со скоростью света; совершается волнообразный процесс с очень малой длиной волны.

С учетом вышесказанного можно предложить качественные характеристики для трех типов химической связи. Ковалентная связь характерна для неметаллов; ионная связь – для металла + неметалла; металлическая связь – это связь полу-ионная + полу-ковалентная.

Теоретическое рассмотрение электронного строения элементов периодической системы Менделеева, представленное в [256], показывает, что элементы четвертого периода, в котором находятся интересующие нас хром, железо, кобальт и никель, характерны тем, что в них происходит заполнение не только s- и p-, но и d-состояний. При построении этого периода заполняются не только s- и p-состояния внешней оболочки с

главным квантовым числом n=4, но и оставшиеся свободными d-ячейки внутренней оболочки с n=3. Период начинается подобно второму и третьему, с заполнения s-ячейки; соответственно этому K и Ca обнаруживают сходство с Na и Mg. Но затем, когда начинается заполнение 3d-состояний, появляются новые, не встречающиеся раньше свойства. Разница энергий 3d- и 4s-уровней невелика. Электроны занимают то одно, то другое из этих состояний; близко расположен также уровень 4p. Поэтому у элементов от Sc до Ni возбуждение легко осуществимо. Для этих атомов характерна переменная валентность. Назвать определенную основную валентность, как пишут авторы [256], таких элементов как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, даже затруднительно. Можно сказать, что в основных состояниях атом скандия имеет один холостой (неспаренный) электрон, титана – два, ванадия – три, хрома – шесть, марганца – пять, железа – четыре, кобальта – три и никеля – два. Но валентности могут быть больше или меньше числа неспаренных электронов. Это связано как с возможностью возбуждения, так и с образованием ионных состояний.

Объемные свойства металлов достаточно удовлетворительно объясняются зонной теорией. Согласно модели энергетической зоны, все электроны в кристалле полностью делокализованы. Что же касается строения и свойств поверхности металла, анализ зонной теории строения металлов и теории валентных связей Полинга и их сопоставление с многочисленными экспериментальными данными позволяет заключить, что эти теории (особенно первая) практически не вносят понимания в строение поверхности металла. Объемные свойства металла непосредственно не могут оказывать влияние на каталитическую активность. Адсорбционная и каталитическая активность зависят непосредственно только от свойств поверхности, которая в свою очередь определяется кристаллохимическим строением решетки каждого металла.

Достаточно большое влияние на свойства металла оказывает тип кристаллической решетки, в которой кристаллизуется металл. Большинство металлов кристаллизуется в структурах, соответствующих плотной упаковке атомов, таких как кубическая гранецентрированная и гексагональная с координационными числами равными 12. Остальные металлы кристаллизуются в виде более простых структур, таких как объемно-центрированная кубическая и тетрагональная, и координационными числами 8 и 4, соответственно.

Так, например, атом натрия, как и других щелочных элементов, имеет только один валентный электрон, и их кристаллы имеют объемно-центрированную кубическую решетку. Энергия образования такой решетки относительно мала, вследствие этого металлы очень мягкие и имеют низкие точки плавления (Na 97,5°; K 63,7°; Rb 38,5°; Cs 28,5°). Металлы, имеющие гранецентрированную и гексагональную решетки, обладают большой твердостью и имеют высокие температуры плавления.

Металлы обладают высокой электропроводностью, которая падает с ростом температуры. Это явление объясняется увеличением амплитуды колебаний атомов в узлах решетки, которые препятствуют свободному движению электрона по проводнику (кристаллу). Действительно, увеличение температуры приводит к увеличению амплитуды колебаний узловых катионов решетки, то есть происходит рассеяние электронов на тепловых колебаниях решетки. Вместе с тем под действием температуры возрастает кинетическая энергия электронов, что способствует выходу валентных электронов за внешнюю границу кристалла. Последовательное повышение температуры приводит к «эффекту испарения» электронов из металла, который называется термоэлектронной эмиссией, на чем основана работа радиоламп. В связи с появлением «эффекта испарения» электронов из кристалла металла при повышении температуры происходит падение электропроводности.

Поверхность – это граница кристалла, или его пограничная зона. Поверхностный атом по сравнению с объемным имеет меньшее число соседей и находится в асимметричном состоянии. Поверхностный слой кристалла существенно отличается по своим свойствам от объема. В поверхностном слое реализуется распределение электронов по связям, отличающееся от такового в объеме кристаллической решетки.

В [64] приводятся ссылки работ, в которых обнаружено различие поверхностной и объемной проводимости металлов. Сообщается, что адсорбция молекул различных газов приводила к существенному уменьшению поверхностной проводимости. Эти данные могут говорить о том, что в динамической пульсирующей системе – металле, носители тока – валентные электроны находятся в определенные моменты времени непосредственно на поверхности металла и лишаются своей подвижности при взаимодействии с молекулами – адсорбата, что и приводит к падению проводимости. Создается впечатление, что поверхностные слои кристалла металла

удерживаются только валентными электронами (например, $\bar{e}Ni^{2+}\bar{e}$). Верхний слой кристалла представляет собой молекулу доступную только с одной стороны (в отличие от свободной молекулы); другими словами, поверхность металла можно сопоставить с двумерной полимерной молекулярной пленкой, в которой d-электроны остаются незадействованными, в чем убедимся ниже. В объеме кристалла металла d-электроны играют свою определенную роль, что лежит в основе зонной теории металлов.

На поверхности кристалла металла можно выделить по крайней мере три положения атомов/катионов, которые по мере уменьшения своей энергии, располагаются следующим образом: 1) на углах, 2) на ребрах, 3) на гранях (плоскостях) кристалла.

Исследователи всегда стремятся получить наиболее мелкодисперсные частицы металла с целью получения большей величины поверхности металла, доступной для молекул-реактантов. Однако частицы мелких размеров, кроме большой удельной поверхности, обладают уникальными энергетическими особенностями; чем меньше частица, тем больше ее свободная поверхностная энергия. Частицы металлов малых размеров (5-20Å) напоминают коллоидные частицы силикатов, алюминатов и других веществ, у которых поверхность преобладает над объемом, благодаря чему проявляются особые свойства этих частиц. Из рис.60 видно, что у кластера никеля размером 5,5Å, состоящего из 6 атомов, все атомы находятся на поверхности; а у кластера размером 8,95Å, состоящего из 19 атомов, только один атом не выходит на поверхность. У кластера никеля, состоящего из 6 атомов, каждый атом является угловым и имеет к.ч.4. Угловой атом/катион Ni в кластере напоминает катион Ni, находящийся на поверхности Al_2O_3 (см. раздел 15). Выше отмечалось, что такие катионы обладают громадным электростатическим полем с напряженностью в несколько миллионов В/см. Поверхностные атомы/катионы с разными к.ч. должны отличаться по своей реакционной способности; особенно это относится к угловым атомам, имеющим самое низкое к.ч. Еще в 1925 г. Тейлор предположил, что на поверхности катализатора имеются активные центры – специфические образования, содержащие относительно небольшое число атомов металла с аномально низким координационным числом (числом ближайших соседей).

Рассмотрим один атом относительно четырех, лежащих в одной плоскости (рис. 60 а), представив их в качестве носителя. По нашим представлениям, этот атом в один момент

времени являющийся катионом будет представлять собой электроноакцепторный центр. В то же время при существовании катиона в кристаллической структуре необходимо присутствие аниона, которым является электрон, отщепившийся от атома. Этот электрон располагается в пространстве между атомами/катионами и в один момент времени представляет собой мгновенный протоно-акцепторный центр. Эти два центра находятся на определенном расстоянии друг от друга, например, для никеля, образуя мгновенный сдвоенный электрический диполь $\bar{e}–{}^{+}Ni^{+}–\bar{e}$. Назовем эту структуру активной ячейкой металла; в общем случае это $\bar{e}–{}^{+}K^{+}–\bar{e}$ или $K^{+}–\bar{e}$, где K^{+} – катион металла, $\bar{e}$ – электрон.

Катион – это атом металла без n-электронов или ион, имеющий заряд +n. Анион – это атом, имеющий лишний электрон или ион, имеющий заряд -e. Анионы могут состоять из одного атома, такие как H^{-}, F^{-} или нескольких атомов, например, $(OH)^{-}$, $(SH)^{-}$, $(SO_4)^{2-}$. Отсюда следует, что именно электрон обеспечивает свойства основания атому или группе атомов. Атом водорода есть нейтральная частица. Однако гидрид-ион H^{-}, благодаря дополнительному электрону, приобретает свойства основания, которое обладает замечательным свойствам притягивать к себе протон от другой молекулы. Следовательно, сам электрон-анион и является основанием, тогда как свободный протон H^{+} или любой другой свободно перемещающийся катион представляет собой истинную кислоту [152].

Размер активной ячейки металла, то есть длина мгновенного диполя, зависит от природы атома/катиона (от величины разности радиуса атома и катиона), от местоположения в кристалле (угол, ребро или грань), от степени окисления катиона, которая в свою очередь зависит от температуры. Кроме того, на местоположение электрона/аниона будет оказывать влияние расстояние между атомами/катионами в решетке кристалла, которое для разных граней кристалла может быть различным. Известно, что различные грани кристаллов хемосорбируют [163] с различными теплотами. Считаем, что это согласуется с нашими представлениями об активных ячейках металла и их размерами.

Если поверхность и объем металла имеют различное строение, обусловленное различным энергетическим состоянием электронов на s, p и d-орбиталях, то это должно проявляться в различии электропроводности на поверхности и в объеме. Это подтверждается тем, что проводимость тонких пленок металла ($\sim 10^{3}$Å) заметно понижается после хемосорбции газов [64]. Адсорбированные молекулы связывают

катионы и электроны/анионы и выводят их из общего ансамбля поверхности, уменьшая тем самым общее количество носителей электричества.

Местоположение электрона/аниона в зависимости от температуры будет меняться, поскольку он является наиболее подвижным элементом кристалла. При относительно низких температурах (до 300°С) свободный электрон большую часть времени будет находиться или ниже или на уровне поверхностных атомов/катионов. При высоких температурах (до 600°С) свободный электрон может в определенный момент времени находиться выше уровня поверхности, вследствие чего протоноакцепторный центр будет иметь «преимущество в адсорбции» по сравнению с катионом, играющим роль электроноакцепторного центра.

При адсорбции газов на поверхности металлов рядом авторов [64 (3-я глава)] были обнаружены различные величины теплот адсорбции. По мере увеличения количества адсорбированного газа величина теплоты адсорбции уменьшалась. Кроме того, при адсорбции газов уменьшалась поверхностная проводимость металла. Считаем, что самыми сильными центрами являются угловые атомы/катионы кристалла, именно они играют главную роль в процессе проляризации даже неполярных молекул, таких как H_2.

В литературе имеется большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о неоднородности поверхности металла. Например, следы оксида углерода (CO), далеко недостаточные для покрытия поверхности меди мономолекулярным слоем, прекращают реакцию между C_2H_4 и H_2 на меди [253].

Мы объясняем эти данные следующим образом. Считаем, что катионы, расположенные на углах и возможно на ребрах кристаллов являются наиболее сильными электроноакцепторными центрами. Блокировка этих центров (активная ячейка металла) молекулами CO приводит к невозможности диссоциации молекулы H_2 и прекращению реакции гидрирования.

В заключение отметим, что модель строения металла, предложенная нами, позволяет объяснить большое количество экспериментальных данных, касающихся не только свойств объема, но также и свойств поверхности, что играет важную роль в понимании механизмов каталитических реакций, разыгрывающихся на поверхности кристаллов металла.

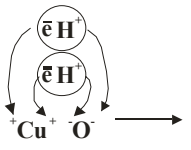
24.2.Об атомарном водороде

У химиков прочно установилось мнение о том, что молекула водорода при взаимодействии с металлом распадается на два атома водорода, которые являются реакционно-способными, и которые участвуют а реакциях гидрирования. Известно, что атом водорода для понижения своей свободной энергии объединяется с таким же атомом, образуя устойчивую конфигурацию из двух электронов с антипараллельными спинами, как у гелия. К-оболочка такой системы полностью заполнена, что придает и гелию и молекуле водорода химическую инертность. При получении атомарного водорода изучались его химические свойства. Считается, что атомарный водород является хорошим восстановителем для ряда оксидов (например, CuO, PbO, HgO, Ag_2O, Bi_2O_3), сульфидов и галогенидов [207].

Однако механизм восстановления оксидов металлов атомарным водородом остается без объяснения. В литературе по химии приводятся лишь брутто-формулы реакций восстановления, например,

$$CuO + 2H = Cu + H_2O \quad (34).$$

Опираясь на механизм ионного или диполь-дипольного взаимодействия, изложенного нами в [152], предлагаем следующий механизм этой реакции восстановления. Оксид меди, как и оксиды других металлов, являются кристаллическими веществами. В кристалле каждый ион меди в соответствии со своим координационным числом связан с несколькими ионами кислорода. Однако стехиометрическая формула оксида меди представляется в виде CuO, то есть два положительных заряда катиона меди уравновешиваются двумя отрицательными зарядами аниона кислорода. Активная ячейка оксида меди может быть представлена в виде $^{+}Cu^{+}\ ^{-}O^{-}$. В присутствии имеются атомы водорода. При взаимодействии атомарного водорода с оксидами металлов выделяется вода и восстанавливается металл. Реакция происходит по следующей схеме:



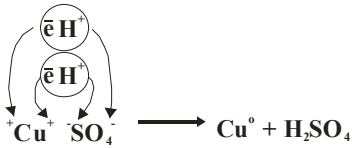
(35)

где $\bar{e}H^{+}$ – атом водорода.

Атом водорода, состоящий из протона и электрона, попадая в поле электрического диполя $Cu^{+} \leftrightarrow O^{-}$, поляризуется и диссоциирует на электрон и протон. Электрон нейтрализует

один заряд катиона меди, протон же нейтрализует один отрицательный заряд аниона кислорода, образуя связь O–H. Повторение таких же действий со вторым атомом водорода приводит к полной нейтрализации всех зарядов, появлению молекулы воды и атома Cu^0. Альтернативы этой схеме просто нет. Брутто формула (34) выполнена; действительно, при осуществлении реакции восстановления, электроны от восстановителя переходят к восстанавливаемому субстрату.

Восстановление оксидов атомарным водородом происходит при комнатной температуре. Следовательно, энергии, которая заключена в диполе $Cu^+ - O^-$, достаточно для диссоциации атома водорода на H^+ и $\bar{e}$. Водород в виде молекулы не является восстановителем. Для восстановления оксидов молекулярным водородом одной энергии силового поля поверхности оксида недостаточно и необходима энергия активации в виде нагрева до 300-400°C, которая тратится на дегидроксилирование оксида, активацию и гетеролитическую диссоциацию молекулы H_2 на H^+ и H^-. Схема такого восстановления приведена в разделе 15. Кроме того, как отмечается в [207], атомный водород может вытеснять металлы из их солей. Считаем, что механизм этого процесса ничем не отличается от механизма восстановления оксидов металлов. Так, например, для сульфата меди схема реакции будет выглядеть так:



(36)

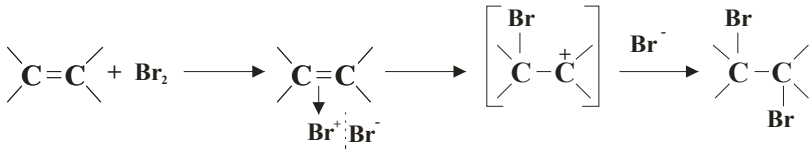
Была обнаружена большая химическая активность атомарного водорода по отношению к ряду элементов таких как кислород, сера, фосфор, мышьяк и др. [207, 231]. Эту активность атома водорода можно легко объяснить тем, что он является электронным донором для тех атомов, у которых не хватает своих электронов до устойчивой октетной конфигурации в количестве от 4 до 1 (кислороду и сере необходимы 2, мышьяку и фосфору – 3, углероду – 4 электрона); тем самым атом водорода стабилизирует как свое, так и состояние атома акцептора путем образования химической связи двумя электронами с антипараллельными спинами.

Эта активность атома H проявляется по отношению к отдельным атомам; такая же активность будет и к молекулам-радикалам, имеющим неспаренный электрон таким как O_2, S_2,

Se_2. Однако совершенно нельзя понять причины присоединения электронейтрального атома H к электронейтральной непредельной молекуле, у которой все электроны спарены.

Для выяснения этого вопроса рассмотрим реакцию аналогичную реакции гидрирования этилена, а именно, реакцию определения алкенов в присутствии брома, то есть случай, когда водород отсутствует. Эта реакция, на наш взгляд, имеет непосредственное отношение к реакции гидрирования этилена, в которой, как общепринято считать, принимает участие атомарный водород.

Итак, имеем этилен и бромную воду – пример, который приводится во всех курсах органической химии. Кратная связь отличается от нормальной увеличенной электронной плотностью между атомами углерода. Эта «двойная связь» состоит из σ- и π-связей. В обоих случаях все связующие электроны спарены, хотя и различаются по энергии перекрывания орбиталей. Считается, что молекулы с кратной связью обладают повышенной реакционной способностью, которая обязана π-электронам кратной связи, и что объясняется способностью π-электронов связывать другие атомы. Такие заявления вызывают вопрос – на чем же основана такая способность π-электронов? Анализ электронных конфигураций непредельных молекул свидетельствует о том, что благодаря повышенной концентрации электронов в связи между двумя атомами углерода по месту этой связи локализуется некоторый отрицательный заряд -δ. Принято считать, что под действием π-электронов двойной связи происходит поляризация и диссоциация молекулы Br_2 на Br^+ и Br^-. Далее катион Br^+ взаимодействует с π-электронами, образуя связь C–Br и промежуточный карбоний-ион, который затем присоединяет анион Br^-, нейтрализуя свой положительный заряд, что в результате приводит к образованию дибромида:



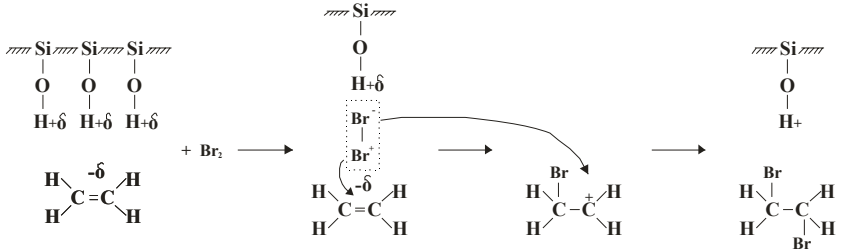
(37)

Более того, авторы [257] считают, что рассматриваемую реакцию можно объяснить и без предположения о начальной ионизации молекулы брома. Полагают, что один из атомов брома притягивает пару электронов ковалентной связи, и он становится ионом Br^-, а другой – принимает пару электронов от двойной связи и связывается с одним из атомов углерода. Не продолжая далее анализировать эту странную схему, сразу же

возникает вопрос – по какой причине один из атомов Br в электронейтральной молекуле Br_2 будет притягивать пару электронов, чтобы стать ионом Br^-. Известно, что молекула Br_2 является электронейтральным образованием и ни присоединять, ни отдавать электроны в условиях данной реакции для этой молекулы нет никаких энергетических предпосылок. С наших позиций электронные переходы, предлагаемые авторами [257], представляются необоснованными.

С другой стороны, известны экспериментальные данные [253], свидетельствующие о том, что если реакционный сосуд покрыть внутри парафином, то реакция $C_2H_4 + Br_2$ не идет, однако если его покрыть цетиловым спиртом или стеариновой кислотой, реакция идет хорошо. Эти данные ставят под сомнение объяснения механизма реакции присоединения брома к молекуле этилена, считающейся классическим примером. Значит, схема поляризации и диссоциации молекулы Br_2 под действием электронов двойной связи оказывается неверной.

В соответствии с предлагаемой нами концепцией диполь-дипольного взаимодействия (или концепции ионных пар) предлагаем следующий механизм этой реакции. Итак, реакционный сосуд, в котором происходит реакция, изготовлен из стекла, основным составным компонентом которого является кремнезем. Известно, что на поверхности стекла присутствуют структурные группы Si–O–H, имеющие некоторый заряд +δ. В определенный момент времени при прохождении молекулы этилена через бромную воду происходит образование мгновенного диполя между положительным +δ зарядом Si–O–H группы и отрицательным зарядом –δ, локализованным на двойной связи молекулы $H_2C = CH_2$. Далее при расположении нейтральной молекулы Br_2 в поле этого диполя происходит ее поляризация и последующая диссоциация, которой также способствуют полярные молекулы воды. Энергия диполя и энергия водной среды приводит к образованию катиона Br^+ и аниона Br^- (схема 38).



(38)

Кратная связь со своим отрицательным зарядом является хорошей мишенью для частиц, имеющих положительный заряд, то есть свободных катионов. Катион Br^+, имея положительный заряд и размер меньший, чем атом Br (R=1,14Å), внедряется в связь с повышенной электронной плотностью (–δ) и образует связь C–Br, а на другом атоме углерода появляется положительный заряд. Анион Br^-, имея размер (R=1,96Å) значительно превышающий размер катиона Br^+, будет передвигаться в водной среде гораздо медленнее катиона и во вторую очередь присоединяется к C^+, образуя вторую связь C–Br. Реакция закончена.

Если же стенки стеклянного реакционного сосуда покрыть парафином, то активные центры поверхности, которыми являются гидроксильные группы Si–OH, будут заблокированы, создание мгновенных диполей становится невозможным, поляризации и диссоциации молекул Br_2 не происходит, реакция не идет.

Если же стенки сосуда покрываются молекулами, содержащими протонизированные гидроксильные группы, особенно в случае кислоты, то создаются благоприятные условия для образования вышеназванных диполей и ионов брома, реакция идет интенсивно.

Таким образом, с π-электронами кратной связи согласно законам электростатики взаимодействует не электронейтральная частица или атом, а частица, имеющая положительный заряд или катион. Присоединение брома по месту разрыва двойной связи происходит последовательно. Необходимым звеном (условием) этой реакции является мгновенный (виртуальный) электрический диполь. В нашей монографии [152] обращалось внимание на то, что электрические диполи, участвующие в каталитических реакциях, могут быть не только стационарно фиксированными на поверхности гетерогенных катализаторов, но и виртуальными, как в случае выше рассмотренной реакции.

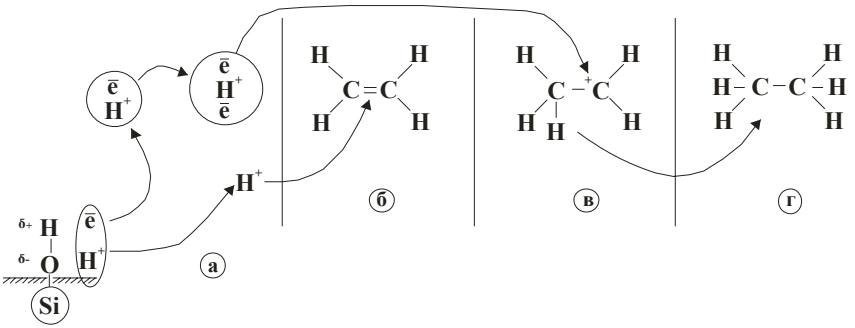
Из рассмотренных механизмов следуют выводы. Поляризация молекулы может происходить на одном активном центре, но диссоциация поляризованной молекулы происходит только в электрическом поле диполя, причем по гетеролитическому механизму с образованием двух частиц, имеющих противоположные заряды.

Имея приведенный выше механизм реакции присоединения брома к алкену и переходя к водороду, заключаем, что для гидрирования молекулы алкена необходимо присутствие заряженных частиц, в первую очередь H^+ и затем H^-, которые

образуются при температурном взаимодействии молекулы H_2 с металлом, но никак не электронейтральных атомов Н.

Из рассмотренной реакции следует еще один вывод – стенки реактора играют роль гетерогенного катализатора. Это положение известно всем химикам, однако мало кто придает этому фактору серьезное значение [231, 253].

Рассмотрим механизм реакции гидрирования этилена **атомарным водородом**, опираясь на вышерассмотренные реакции. Предположим, что в стеклянном сосуде-реакторе находится этилен, и в него поступает атомарный водород. Стенки реактора имеют на своей поверхности структурные Si–OH группы. Группа O–H представляет собою диполь с зарядами –δ на кислороде и +δ на водороде (схема 39). Атом водорода, попав в силовое поле диполя гидроксила, поляризуется, находящийся рядом еще один атом водорода (третья частица этой виртуальной системы) способствует диссоциации первого атома водорода, оттягивая на себя электрон, что приводит к образованию энергетически выгодной электронной конфигурации гидрид-иона с двумя электронами с противоположно направленными спинами как у атома Не. В результате получаем две заряженные частицы H^- и H^+ (схема 39 а). Кратная связь молекулы этилена, являясь акцептором протона, имея некоторый заряд –δ, в первую очередь будет взаимодействовать с протоном, который стремится заэкранировать свой положительный заряд, внедряясь в связь с избытком электронов (схема 39 б). Образовалась новая связь C–H и промежуточный карбоний-ион, заряд которого компенсируется гидрид-ионом H^- (схема 39 в) во вторую очередь. Образовалась вторая новая C–H группа; ненасыщенная молекула этилена превратилась в насыщенную молекулу этана (схема 39 г).



(39)

Из приведенного рассмотрения механизма этой реакции следует, что не атомарный водород участвует в реакции гидрирования, а частицы H^+ и H^- и что стенки реактора играют роль катализатора. Если стеклянные стенки покрыть парафином, реакции не произойдет.

-*-

Рассмотрим вопрос образования атомарного водорода. Известно [185, 207, 231], что атомарный водород может быть получен несколькими способами.

Действием высокой температуры. Термическая диссоциация молекул водорода (под обычным давлением) начинается с 2000ºС (0,038%) и достигает максимума (95,8%) при 5000ºС.

В электрической дуге с большой плотностью тока. Считаем, что этот способ не отличается от предыдущего, поскольку известно, что температура дуги постоянного тока составляет 5000-6000ºС.

Ультрафиолетовым облучением.

В разрядных трубках (тихий или тлеющий разряд) при низком давлении водорода (0,1-1 мм рт. ст.).

Если первые три способа являются бесспорными, то четвертый требует пояснения. Известно, что при тлеющем разряде газ хорошо проводит электричество, а значит, в газе все время поддерживается сильная ионизация. Известно, что электрический ток – это перемещение заряженных частиц – электронов или ионов. Если молекулярный водород превратился в атомарный, а атом водорода представляет собой электронейтральную частицу, то за счет чего же в трубке поддерживается разряд и протекает электрический ток? Следовательно, в газоразрядной трубке, наполненной молекулами водорода, существуют заряженные частицы, которые образовались при ионизации газа в электрическом поле. В общем случае ионизация газа – это отщепление электронов от атомов или молекул, приводящее к образованию положительных ионов и свободных электронов в газе. Ионизационный потенциал молекулы водорода составляет 15,42 вольта. При ионизации молекул водорода образуются ионы H_2^+, которые притягиваются катодом. Испускание электронов из катода происходит под действием ударов этих положительных ионов, что необходимо для поддержания разряда и тока в разрядной трубке.

Атомы водорода в разрядной трубке могли образоваться в результате бомбардировки молекул водорода ионами и электронами, которые являются проводниками тока.

Присутствие атомов водорода в разрядной трубке подтверждается тем обстоятельством, что при условиях благоприятных для образования атомарного водорода возрастает интенсивность излучаемого атомами водорода спектра Бальмера, по сравнению с полосатым спектром, исходящим от молекул H_2 [207]. С другой стороны, известно [232], что в поле электрического разряда происходит образование не только ионов H_2^+, но и ионов H^+ или протонов, а следовательно и ионов H^- или гидрид-ионов. Более того, протоны, которые необходимы для изучения элементарных частиц в ускорителях, получаю именно путем ионизации молекул водорода.

Следовательно, в разрядной трубке существуют как электронейтральные атомы водорода, так и частицы как с положительным (H^+), так и с отрицательным (H^-) зарядами. Химические свойства частиц, образующихся в разрядной трубке, должны существенно различаться. Электронейтральные атомы водорода для понижения своей свободной энергии будут объединяться (взаимодействовать) с атомами или молекулами, имеющими неспаренный электрон, тогда как протон будет стремиться внедриться в связь с повышенной электронной плотностью [152], образуя группу С–Н, а гидрид-ион будет нейтрализовать положительный заряд на втором атоме углеводорода, образуя вторую группу С–Н.

Из перечисленных способов получения атомарного водорода в гидрогенизационных процессах не реализуется ни один.

24.3.Роль среды и механизм гетеролитического расщепления молекулы водорода в присутствии металла

Энергии разрыва химических связей, приводимые в справочниках, относятся к свободным индивидуальным молекулам, находящимся в разреженном пространстве. Однако в реакциях, протекающих с участием катализаторов, неизбежен контакт молекулы-реактанта с поверхностью катализатора. Взаимодействие молекулы-реактанта со средой, окружающей ее, будь она жидкая или твердая приводит к существенному изменению величины энергии в связях молекулы под действием силового поля среды.

Величина энергии диссоциации свободной молекулы, в частности водорода, не может свидетельствовать о величине энергии диссоциации при контакте с поверхностью металла. В результате адсорбции молекула попадает в силовое поле

активного центра катализатора и активизируется. Из таблицы 21, взятой из [163], видно, что энергии активации для реакций, проходящих без катализаторов и в присутствии последних, сильно различаются.

Таблица 21. Энергии активации некаталитических и каталитических реакций

Реакции		T, °C	Энергия активации (E), ккал/моль
Разложение перекиси водорода в водных растворах	Без катализатора	0 – 50	17 – 18
	Ион йода	0 – 50	13 – 14
	Ион Fe3+	0 – 50	10
Разложение закиси азота	Без катализатора	900	58,5
	Поверхн. платины	700	32,5
	Поверхн. золота	900	29,0
H2 + D2 ↔ 2HD	Без катализатора	650 – 700	60
	Медная фольга	310 – 350	23
	Серебряная фольга	400 – 460	16
	Золотая фольга	330 – 750	14

Из экспериментальных данных следует, что при контакте молекул-адсорбата с поверхностью металла имеет место хемосорбция молекул, о чем можно судить по теплоте адсорбции при малых степенях заполнения поверхности (таблица 22 заимствована из [163]).

Таблица 22. Теплоты хемосорбции на металлах при малых степенях заполнения поверхности (ккал/моль)

Газ	Cr	Fe	Ni	Ta	W	Pt	Rh
H_2	45	32	31	45	45	30	28
O_2	–	75	130	–	155	–	–

Теплоты адсорбции двухатомной молекулы типа H_2 или O_2 на различных металлах достаточно велики. Как отмечается в [163], крайне маловероятно, чтобы такие большие количества энергии могли выделяться в случае адсорбции молекул как таковых. Гораздо более вероятно, что эти молекулы при взаимодействии с поверхностью металла расщепляются или диссоциируют на атомы или ионы.

Рассмотрим влияние среды на энергию разрыва связи на примере молекулы хлороводорода. Распад молекулы HCl в газовой фазе на атомы H и Cl требует затраты теплоты 102,8 ккал/моль, а на ионы H^+ и Cl^- – 329,8 ккал/моль. Видно, что разделение на ионы требует весьма больших энергетических

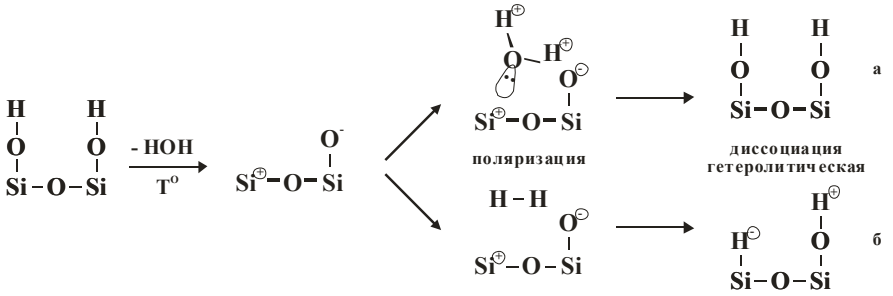
затрат. Однако хорошо известно, что при растворении газа HCl в воде при 20ºС легко образуются ионы H^+ и Cl^-. Из приведенных цифр следует, что сила взаимодействия молекулы хлороводорода с молекулами воды очень значительная. Следовательно, в воде имеется достаточная энергия силового поля, которая необходима для диссоциации молекулы HCl.

Влияние среды, в которой протекает реакция разделения молекулы на ионы, обусловлено полярностью молекул воды, но не ее диэлектрической проницаемостью, как утверждают некоторые авторы. Диэлектрическая проницаемость ответственна только лишь за самостоятельное или слабо раздельное существование ионов. В среде с высокой диэлектрической постоянной ионы будут полностью изолированы друг от друга и будут существовать как независимые. Если растворитель имеет низкую диэлектрическую проницаемость, то в растворе присутствуют контактные частично сольватно разделенные ионные пары.

Используя прием аналогий, рассмотрим интересующую нас молекулу водорода в сопоставлении с молекулой HCl. Известно, что для гомолитического расщепления молекулы H_2 необходимо затратить 103,2 ккал/моль, а для гетеролитического – 365 ккал/моль. Эти количества энергии характерны для изолированной молекулы H_2. Сопоставляя затраты энергии, необходимой для разделения на атомы и на ионы молекул хлороводорода и водорода, видим, что эти величины в обоих случаях достаточно близки, несмотря на то, что в одном случае связь в молекуле была полярная, в другом – ковалентная; в одном случае разрушение молекулы происходит при комнатной температуре, в другом – при 300-350ºС. В последнем случае среда взаимодействия – металл имеет гораздо большую внутреннюю энергию, чем вода. В связи с этим отмеченные в [163, 185] величины энергии ~30 ккал/моль, кроме энергии силового поля поверхности металла, могут оказаться вполне достаточными для гетеролитической диссоциации молекулы H_2. Из этого сопоставления видно, что среда или материал контакта играет основную роль в процессе ослабления и диссоциации химических связей в молекуле-реактанте.

При рассмотрении механизмов термического дегидроксилирования и последующего регидроксилирования после взаимодействия поверхности с молекулами воды оксидов кремния, алюминия, титана и др. было установлено, что термообработка приводит к выделению воды; на поверхности остаются положительно и отрицательно заряженные центры, которые представляют собой электрический диполь.

Рассмотрим в качестве примера двуокись кремния (схема 40).



(40)

После проведения адсорбции паров воды при комнатной температуре на дегидроксилированной поверхности сначала происходит увеличение степени поляризации молекулы воды, а затем ее диссоциация в электрическом поле диполя. Заметим, что энергия диссоциации $H_2O \rightarrow H + OH = 117{,}6$ ккал/моль. Протон взаимодействует с анионом кислорода и образует ОН группу, а оставшийся анион $(OH)^-$ взаимодействует с положительно заряженным катионом кремния, восстанавливая второй гидроксил (схема 40 а). Считаем, что такой механизм характерен для всех оксидов, в том числе и для оксида молибдена.

Если после дегидроксилирования поверхности SiO_2 провести на ней адсорбцию молекулярного водорода, то в поле электрического диполя происходит гетеролитическая диссоциация H_2 на H^+ и H^-, для осуществления которой требуется определенная энергия активации (300°С), поскольку в отличие от молекулы воды молекула водорода неполярна. Происходит восстановление гидроксила и образуется гидридная группа Si–H (схема 40 б), которой в ИК-спектре соответствует полоса поглощения ~2100 $см^{-1}$. Следовательно, причиной диссоциации адсорбированных молекул является энергия электрического диполя или ионной пары кремнезема.

Аналогичное поведение молекулы водорода должно наблюдаться и на поверхности металла. Известно, что на многих кристаллах заселенность атомами/катионами различных граней неодинакова. Следовательно, на поверхности кристалла имеются разные межатомные/межкатионные расстояния. Так, например, на никеле на грани (111) расстояния Ni–Ni равны 2,49Å, а на грани (110) и (100) имеются по два межатомных расстояния – 2,49 и 3,52 Å.

На рис.82 показана схема возникновения мгновенного диполя с возможным размером до 2,33 Å, соизмеримого с молекулой водорода.

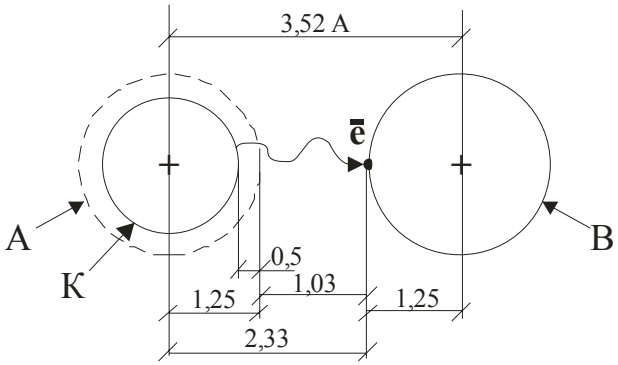


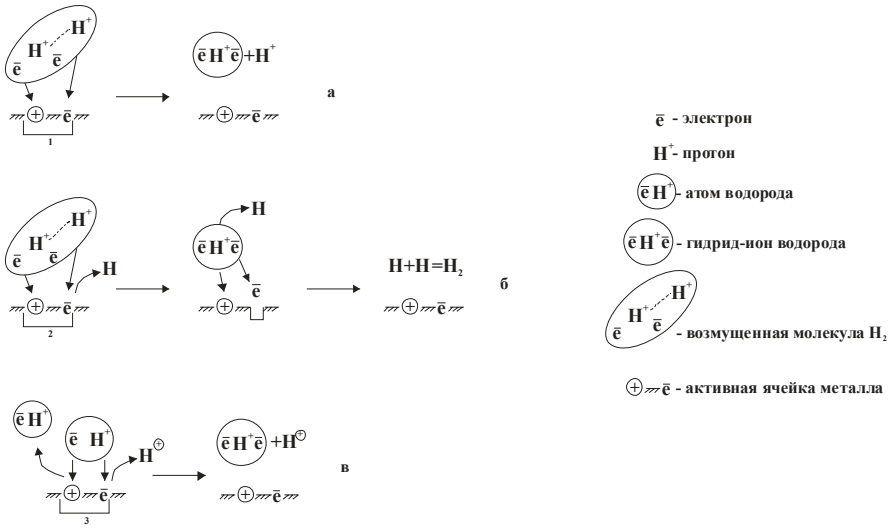
Рис. 82. Схема возникновения диполя на гранях (110) и (100) кристалла никеля. А и В – атомы, К – катион, ē – электрон.

В соответствии с нашей моделью металла в определенный момент времени после отщепления электрона от атома А образуется мгновенный электрический диполь (ионная пара), составленный катионом К, а именно положительным зарядом ядра, и отделившимся от него электроном **e**, то есть возникает активная ячейка металла.

В каждый момент времени в металле возникают мгновенные диполи между катионом и находящимся вблизи электроном-анионом. Молекула водорода не является полярной. Силы взаимодействия между H_2 и металлом могут быть как дисперсионными, которые характеризуются мгновенными дипольными моментами, возникающими в контактирующих частицах, так и индукционными. Особое значение в процессе поляризации имеют угловые катионы кристалла. Известно [64], что катион, расположенный на поверхности твердого тела, имеет электрическое поле огромной напряженности. Под влиянием внешнего поля катиона металла электронное облако молекулы H_2 смещается и возникает наведенный диполь. Взаимодействие между диполем металла и поляризованной молекулой H_2 приводит к усилению ее поляризации и в конечном счете к диссоциации на H^+ и H^- (схема 41 а). Взаимодействие двух электрических диполей приводит к разрушению одного из них с образованием двух

заряженных частиц H^+ и H^-, но никак не электрически нейтральных атомов H^0 и H^0.

На поверхности металла имеются активные ячейки, различающиеся по размерам и по свойствам (схема 41(1,2,3)), что отмечалось выше. Размер активной ячейки зависит от природы атома металла (от величины разницы радиуса атома и радиуса катиона этого атома). Свойства активной ячейки должны зависеть от энергии связи свободного электрона с остовом металла, что, по-видимому, может зависеть от расстояния между атомами/катионами на разных гранях кристалла. Можно предложить еще две схемы взаимодействия молекулы водорода с поверхностью кристалла металла.



(41)

После поляризации молекулы H_2 в поле катиона происходит взаимодействие одного из протонов с электроном поверхности с удалением последнего из решетки. Образуется атом Н и электронная/анионная вакансия (схема 41 б). В результате гетеролитического расщепления молекулы H_2 оставшийся гидрид-ион взаимодействует с катионом. Влияние температуры приводит к разрушению гидрид-иона с образованием атома Н и электрона, который заполняет вакансию (схема 41 б). Катализатор вернулся в исходное состояние. Два свободных атома водорода могут вновь образовать молекулу водорода, но возможен еще один путь взаимодействий. Один из двух атомов водорода попадает в поле соответствующего диполя -3. Поляризация атома Н и

действие поля диполя приводит к расщеплению атома водорода на протон H^+ и электрон. Находящийся радом второй свободный атом H, являющийся третьей частицей этой системы, принимает электрон; формируется вторая заряженная частица H^- (схема 41 в). Образование гидрид-иона сопровождается выигрышем в энергии согласно уравнению:

$$H + e = H^- + 16 \text{ ккал/моль}.$$

В результате получаем вновь две заряженные частицы H^+ и H^-. Если диполи 1 и 2 (схема 41 а, б) по размерам могут совпадать, но отличаться по свойствам, то диполь 3 должен иметь размер, соответствующий величине радиуса атома водорода R_H = 0,46Å. Расщепление атома H в электрическом поле диполя происходит по тому же механизму как при восстановлении атомарным водородом окислов металлов (схемы 34,35).

Итак, взаимодействие молекулы водорода с поверхностью металла происходит гетеролитически с образованием заряженных частиц H^+ и H^-.

24.4.Механизмы реакций гидрирования и дегидрирования

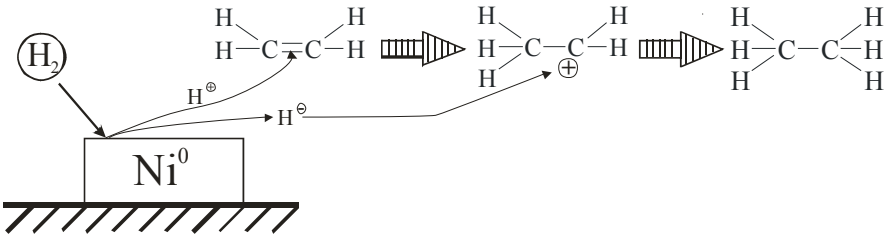
Реакция гидрирования.

В качестве примера рассмотрим реакцию гидрирования этилена в присутствии никеля. Из результатов работы [254] следует, что если на поверхность никеля пустить водород, а затем этилен, то наблюдается значительное гидрирование, а если газы вводить в соприкосновение с поверхностью в обратном порядке, то в газовой фазе появляется незначительное количество этана. Этот эксперимент до сего времени не имел удовлетворительного объяснения.

Механизм реакции гидрирования этилена легко объясняется, если принять, что при взаимодействии молекулы H_2 с поверхностью никеля образуются частицы H^+ и H^-. Появление этих частиц происходит при контакте молекулы H_2 с мгновенным электрическим диполем, возникающем на поверхности металла при 300°C. При нагревании увеличивается вероятность отщепления электронов от атомов металла, что еще более способствует формированию диполя. С другой стороны, при термовоздействии происходит активация молекулы водорода, что также способствует процессу ее поляризации в силовом поле диполя и затем диссоциации (схема 41, 42).

При большом количестве водорода все реакционное пространство около кристаллита никеля будет заполнено этими

частицами. При последующем напуске этилена происходит реакция по схеме:



(42)

На первом этапе свободный протон стремится к связи с повышенной концентрацией электронов и разрывает одну связь между атомами углерода, образуя новую связь С–Н, а на втором этапе гидрид-ион нейтрализует положительный заряд карбокатиона и образует вторую связь С–Н. Если же первым на металл попадает этилен, то по причине сильной адсорбции он блокирует поверхность, делая ее недоступной для молекул водорода. В реакционном объеме отсутствуют частицы H^+ и H^- и этан не образуется.

Опираясь на изложенные выше представления о строении металла, становится объяснимой адсорбция ненасыщенных молекул на поверхности металла. Центрами адсорбции для этих молекул являются мгновенно образующиеся в кристаллите металла катионы, имеющие положительный заряд, которые взаимодействуют с электронами кратной связи, имеющей некоторый отрицательный заряд –δ, таким образом, центр, необходимый для поляризации молекулы водорода закрыт. Как уже отмечалось выше известны эксперименты, свидетельствующие о том, что если на поверхности никеля предварительно провести адсорбцию молекул CO в количестве во много раз меньшем, чем это необходимо для создания монослоя, реакция гидрирования этилена не идет. Из этих данных следует, что количество активирующих центров молекулы H_2 не так уж велико; они представляют собой активные ячейки металла, в которых кроме ē имеются поверхностные катионы никеля, взаимодействующие с молекулами CO, образуя соединение типа карбонила никеля, причем эти катионы должны располагаться на углах или рёбрах кристалла металла (рис. 60).

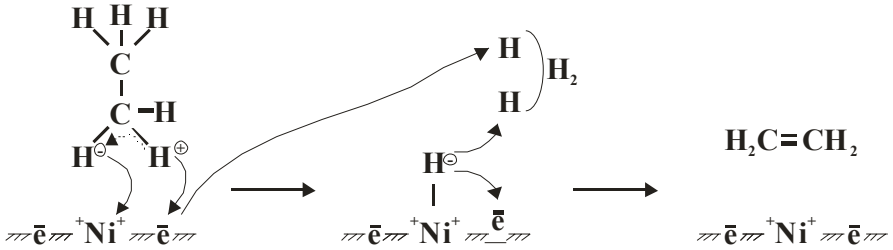
Реакция дегидрирования.

Итак, при ~300°C в присутствии никеля и водорода осуществляется реакция гидрирования ненасыщенных молекул

углеводородов, и на том же никеле при 400°С происходит реакция дегидрирования насыщенных молекул. Возникает вопрос, как же на одном и том же металле совершаются реакции, имеющие противоположные направления; разница состоит только в температурных условиях?

Реакция дегидрирования имеет тот же механизм, что и реакция гидрирования, только идущая в обратном направлении. Каковы же причины этой реакции?

Повышение температуры до 400°С, во-первых, приводит к активации насыщенной молекулы-реактанта, во-вторых, происходит увеличение энергии кристалла, сопровождающееся увеличением амплитуды колебаний как решеточных катионов, так и электронов-анионов. В определенный момент времени возникает электрический диполь, состоящий из положительно заряженного катиона, являющегося узлом кристаллической решетки металла, и отрицательно заряженного электрона (схема 43). Электрон-анион, обладая основными свойствами, оттягивает и отрывает протон от С–Н группы насыщенной молекулы с образованием атома водорода, при этом в молекуле происходит перераспределение электронной плотности в соседних связях С–Н, которое способствует формированию структуры подобной гидрид-иону H^-, который сразу же взаимодействует с катионом никеля, отделяясь от атома С. Далее гидрид-ион распадается на атом водорода и электрон, который занимает свою вакансию в решетке кристалла. В результате образовалась молекула водорода и молекула алкена. Поверхность металла вернулась в исходное состояние.



(43)

Из приведенной схемы следует, что движущей силой реакции дегидрирования является электрический диполь или ионная пара, присутствующая на поверхности металла.

24.5.Механизм реакции гидрообессеривания

Перечислим основные моменты, которые имеют место при совершении каталитического акта в реакции расщепления углеводородов, предложенные в [152].

Без свободного протона H^+ и гидрид-иона H^- каталитические реакции расщепления молекул углеводородов происходить не могут.

Свободный протон всегда стремится в то место молекулы-реактанта, где есть повышенная электронная плотность.

С молекулами углеводородов, у которых нет кратных связей, и у которых все заряды сбалансированы, протон не взаимодействует. Молекуле, находящейся в равновесном состоянии, нет необходимости присоединять или включать в свой состав еще один атом или частицу.

Для того, чтобы протон совершил каталитический акт или акт внедрения в молекулу углеводорода, необходимо эту молекулу перевести в возбужденное состояние.

Насыщенную молекулу углеводорода можно перевести в возмущенное состояние единственным способом – через воздействие на водород группы С–Н, что достигается смещением протона в этой группе из положения равновесия. Это смещение может произойти под действием сильного акцептора протона. В роли акцептора протона могут выступать или отдельные атомы – простые анионы, такие как H^-, F^-, Cl^-, J^- и даже отдельный электрон или сложные анионы, такие как OH^-, SH^-, SO_4^{2-} и другие. Ряд протонного сродства для газов известен (за исключением H^- и $\bar{e}$).

После оттягивания протона хотя бы от одной С–Н группы молекулы под действием протоноакцепторного центра равновесие в электронном ансамбле молекулы нарушается, появляется связь (связи) с увеличенной электронной плотностью, которая является мишенью для «кислотного» протона. Происходит каталитический акт.

Для каталитических превращений молекул, имеющих кратные связи, т.е. имеющих повышенную электронную плотность в межуглеродных связях, достаточно присутствия слабого или среднего (по силе) протоноакцепторного центра, который бы с одной стороны стабилизировал молекулу на поверхности катализатора, а с другой стороны – вносил дополнительный вклад а возбуждение молекулы, способствуя более легкому внедрению «кислотного» протона в кратную связь молекулы. Реакции гидрирования протекают при достаточно невысоких температурах (200-300°С).

Реакция гидрогенолиза по существу является реакцией расщепления молекул углеводородов, содержащих гетероатомы.

Выше отмечалось, что в исследуемых катализаторах имелось два основных компонента – кристаллический MoS_2 с нанесенным на него никелем и мелкодисперсные частицы (d ≈ 10Å) оксисульфидов $Mo_7O_XS_Y$, расположенные в непосредственной близости с мелкодисперсными кристаллитами никеля, находящимися на носителе. Размер кристаллов MoS_2 был определен в разделе 18; частицы MoS_2 имели размер в базальной плоскости 50-60Å при толщине ~20Å.

Анализ экспериментального материала, имеющегося в литературе, приводит нас к выводу о том, что анионные вакансии в сульфидной структуре после сульфидирования в смеси H_2S+H_2 не имеют места. Эти вакансии наблюдаются в MoS_2 только в среде водорода. Считаем, что в ходе каталитической реакции гидрообессеривания на всех активных Mo–S структурах анионные вакансии отсутствуют. Образующийся сероводород не дает возможности для существования анионных вакансий. Кроме того, даже если допустить, что такая вакансия существует, то она не вносит никакого вклада в каталитическое превращение молекулы-реактанта. Скорее наоборот, вместо создания в молекуле повышенной электронной плотности для внедрения в нее протона, оттягивание электронов от атома серы к катиону Mo^{5+} будет приводить к уменьшению электронной плотности в связях молекулы и невозможности осуществления каталитического акта. В этом случае анионная вакансия на поверхности катализатора может играть роль лишь стабилизатора молекулы-реагента, но не активатора.

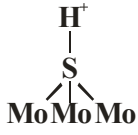
Кристаллохимический анализ кристаллита MoS_2 и кристаллита $Mo_7O_{24}H_n$ и их изменений в процессе восстановления и сульфидирования приводит к выводу о том, что анион H^- и анион $(SH)^{-\delta}$ входят в состав одного или двух соседних полиэдров. В структурах MoS_2 и $Mo_7O_XS_Y$ могут существовать следующие центры:

(44)

В [182] было показано, что водород в поверхностных группах SH на Mo–S катализаторе не обменивается на дейтерий. Это означает, что группа $Mo–(SH)^-$ обладает основными свойствами, аналогично группам $Si–(OH)^-$ или $Al–(OH)^-$ на оксидах кремния [169] и алюминия [145, 172].

Рассмотрим механизм реакции гидрообессеривания на примере тиофена, который обычно используется для оценки активности катализаторов гидроочистки, содержащих металлы переходного периода.

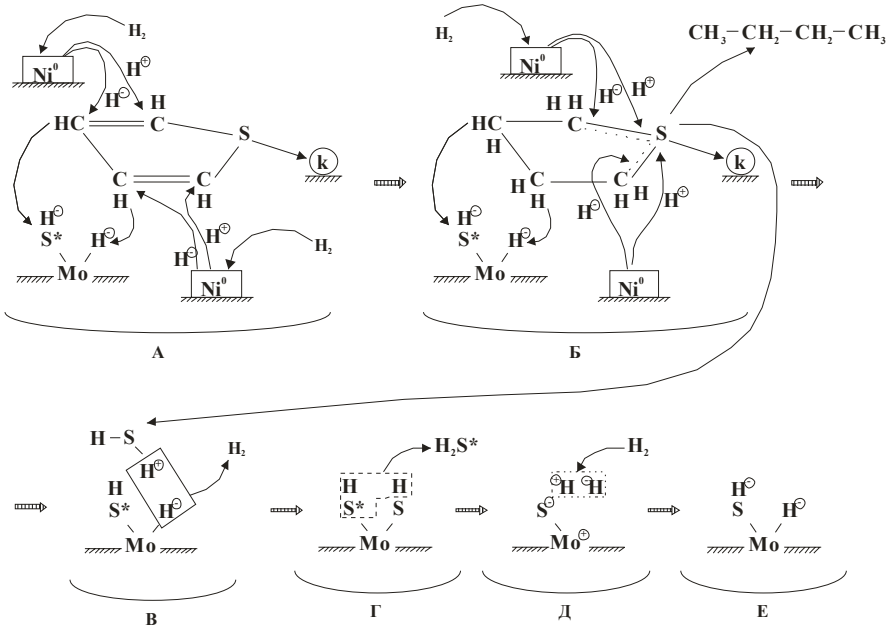
В реальных процессах гидрообессеривания количество подаваемого на катализатор водорода во много раз превышает количество сырья. В связи с этим и с учетом схемы 33 считаем, что на поверхности сульфидированного катализатора до подачи сырья имеют место Ni^0 и два типа активных центров $Mo–H^-$ и $Mo–SH^{-\delta}$. Оба центра обладают основными свойствами, причем первый имеет гораздо большую протоноакцепторную способность, чем второй. Исходя из данных рис.78 считаем, что на сульфидированном катализаторе до подачи сырья существует большее количество групп $Mo–H^-$, чем групп $Mo–SH^-$. Молекула тиофена, попав на поверхность катализатора, имеет возможность образовать донорно-акцепторную связь с внерешеточным катионом (К), в роли которого может выступать или отдельный катион никеля, или катион алюминия – L-центр (схема 45), или протонодонорный центр в виде



,

который может иметь место в любой Mo–S структуре, в том числе и в MoS_2. В то же время молекула тиофена имеет возможность взаимодействовать своими CH группами с основными группами H^- и SH^-. Таким образом, кольцо молекулы тиофена располагается горизонтально поверхности катализатора (схема 45, А). Кроме того, на поверхности присутствует мелкодисперсный металлический никель (см. раздел 15, 19), восстановленный до металла водородом при температуре реакции 300-400°C. Этот Ni является генератором протонов H^+ и гидрид-ионов H^-. Считаем, что над катализатором, кроме молекул тиофена, имеется определённое количество частиц H^+ и H^-. После стабилизации молекулы тиофена тремя точками на поверхности катализатора происходит оттягивание протонов CH групп протоноакцепторными анионами H^- и SH^-, приводящее к

увеличению электронной плотности в связях молекулы в дополнение к двум имеющимся кратным связям C=C.



(45)

Свободный протон, с необходимостью выполняя свои функции, атакует кратную связь в молекуле, а затем гидрид-ион нейтрализует положительный заряд на атоме углерода. В результате симметричного воздействия частиц на молекулу тиофена происходит гидрирование тиофена и образуется молекула тетрагидротиофена (ТГТ) (схема 45, А, Б), в которой атомы водорода в CH_2-группах являются более протонизированными, чем в CH-группах тиофена.

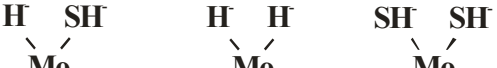
Молекула ТГТ остается на прежнем месте тиофена, но протоны CH_2 групп еще более сильно оттягиваются от остова молекулы под действием основных центров, что приводит к перераспределению электронной плотности в связях и особенно в связи C–S. Сначала свободные протоны, благодоря своим размерам, перемещаясь намного быстрее гидрид-ионов, внедряясь в эти связи, разрывают их, образуя молекулу H_2S, а затем гидрид-ионы компенсируют положительные заряды на двух катионах C^+. Образуется насыщенная молекула углеводорода, удаляющаяся из сферы реакции. Однако протонодонорная молекула H_2S не может удалиться из силового поля катализатора. Выше упоминалось, что металл-

гидридный центр способен оттягивать и даже отрывать протон с образованием молекулы водорода от протоно-донорных молекул таких как H_2S, H_2O, NH_3, спирты и т.д. Итак, протонодонорная молекула H_2S, перемещаясь над катализатором, попадает в поле сильного протоноакцепторного центра Mo–H^- (схема 45, В). Гидрид-ион отрывает протон от молекулы H_2S, образуя молекулу H_2, а оставшаяся анионная SH группа взаимодействует с ионом молибдена. Образуется группировка с двумя SH группами (схема 45, Г). Далее на поверхности катализатора устанавливается динамическое равновесие между Mo–SH и Mo–H группами. Под действием температуры реакции происходит термическая деструкция двух рядом расположенных SH групп (схема 45, Г), приводящая к возникновению молекулы H_2S и пары центров с противоположными зарядами (схема 45, Д), при взаимодействии с которыми молекула водорода, присутствующая в реакционном пространстве, диссоциирует с восстановлением гидридного центра Mo–H^- и SH группы. Активные центры молибден-сульфидной поверхности вернулись в исходное состояние (схема 45, Е).

Заметим, что после расщепления молекулы ТГТ, молекула углеводорода удаляется из сферы реакции, тогда как молекула H_2S, являясь донором протонов, подвергается деструкции на гидридном центре (схема 45, В) и лишь на следующем этапе (схема 45, Г) выделяется молекула сероводорода, которая удаляется из реакции. Однако эта молекула H_2S образовалась из SH групп катализатора.

На схеме 45, А S*H группа поверхности катализатора обозначена звездочкой. Эта схема подтверждает результаты работы [182], в которой, используя радиоактивные метки, отмечалось, что в выделяющейся молекуле сероводорода присутствует атом серы S*, принадлежащий катализатору.

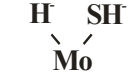
В качестве основных протоноакцепторных центров могут быть как



(46).

От этого логическая схема и механизм реакции (схема 45) не меняется. Следует лишь не упускать из вида способность гидрид-иона отрывать протон от протонодонорных молекул и большую термоустойчивость гидрид-иона по сравнению с SH группой. Рассмотрение реакции поочередно с участием каждого из трех видов центров схемы 46 показывает, что в

конце концов наиболее динамически сбалансированной является структура



Заметим, что стадии реакции В, Г, Д, Е схемы 45 есть не что иное как повторение схемы 33, которая отражает динамическое равновесие между сероводородом и водородом. Отсюда становится понятным значимость такого параметра как отношение количества сырья к количеству водорода. Зная правильную величину этого отношения и тип реактора, можно сознательно управлять каталитической активностью реакции гидрообессеривания.

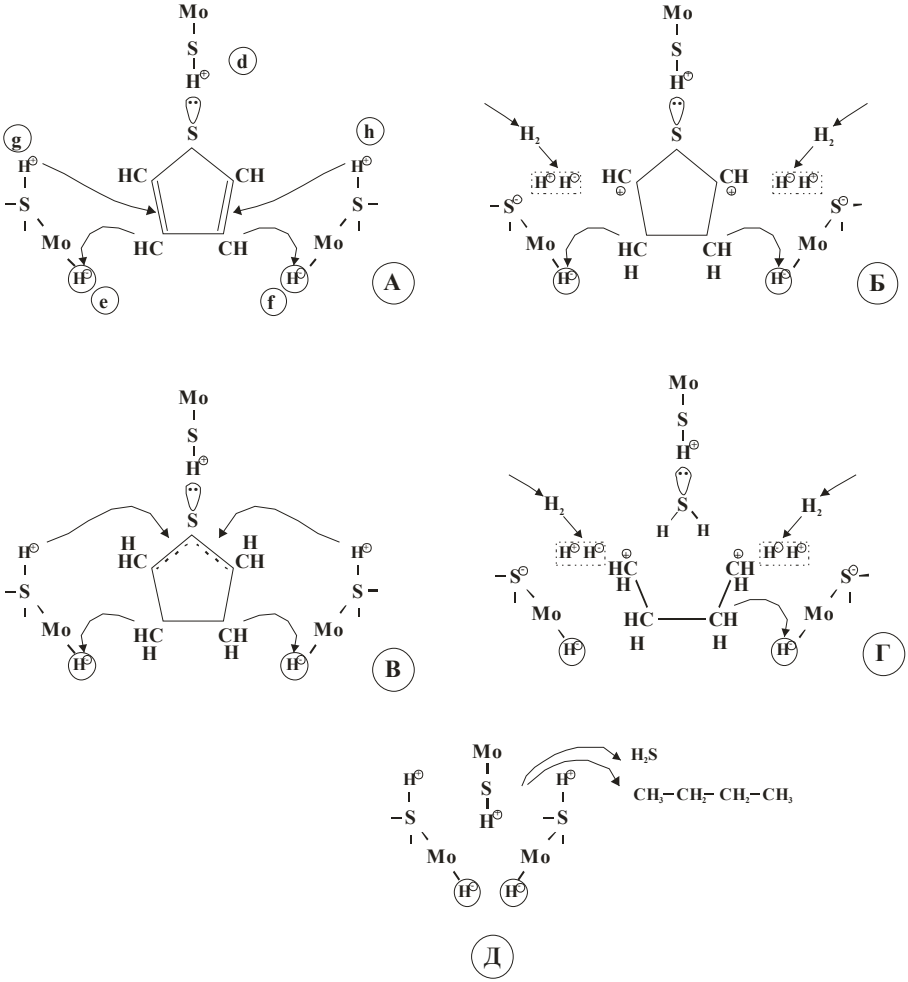
-*-

Рассмотрим возможный механизм обессеривания тиофена на кристаллите MoS_2 треугольной формы в отсутствии гидрирующих металлов.

На рис.78 дано схематическое изображение слоя кристаллита MoS_2. Выше было определено, что на краях кристаллита находятся или анионные SH^- группы, или гидрид-ионы H^-. Вся остальная площадь покрыта мостиковыми протонодонорными группами $\equiv S-H^+$. На одном из фрагментов кристаллита MoS_2 схематически изображена молекула тиофена.

Механизм реакции обессеривания тиофена на кристаллите MoS_2 без промотирующих металлов в общем виде такой же, как показан на схеме 45. Электронодонорный атом S молекулы тиофена взаимодействует с протонным центром «d», а основные центры «e» и «f» взаимодействуют с CH группами другого конца молекулы (рис. 78 и схема 47, А). Такое взаимодействие приводит к горизонтальному расположению кольца молекулы тиофена относительно поверхности катализатора. Такая стабилизированная молекула, к тому же возмущенная основными центрами, подвергается атаке свободных протонов, освобождению которых из центров «g» и «h» способствовало действие температуры. Протоны разрывают двойные связи (схема 47, А). В результате образуются две ионные пары $C^+ \leftrightarrow S^-$ (схема 47, Б). Молекула H_2, попав в поле этой пары, диссоциирует на H^+ и H^-. Происходит образование молекулы ТГТ и восстанавливаются протонодонорные центры (схема 47, В). Произошла реакция гидрирования. Группы CH_2 в молекуле ТГТ более протонизированы, чем CH группы тиофена. Это обстоятельство облегчает более значительное оттягивание протонов от молекулы ТГТ к гидрид-ионам, что приводит к увеличению электронной плотности в связях

молекулы, в том числе и в связи C–S–C, которые затем подвергаются атаке свободных протонов от S–H^+ групп.



(47)

Формируется молекула H_2S, а следующие две молекулы H_2 диссоциируют в поле очередных ионных пар. Гидрид-ионы H^- нейтрализуют положительные заряды углеводородного катиона с выходом насыщенного углеводорода, а протоны H^+ восстанавливают протонодонорные S–H^+ группы (схема 47, Г,Д). Далее, образовавшаяся молекула H_2S попадает в силовое поле центра Mo–H, диссоциирует и далее по схеме 45, В, Г, Д ,Е из двух SH групп катализатора формируется молекула H_2S,

покидающая реакцию. Из представленной схемы следует, что реакция гидрирования и реакция гидрообессеривания проходит на одних и тех же центрах.

На месте двух гидрид-ионов H^- «e» и «f» могут находиться или две SH^- группы или одна SH^- группа и один гидрид-ион H^-. Логическая схема реакций от этого не меняется.

Лимитирующей стадией реакции является стадия диссоциации молекулы водорода. Другим фактором, влияющим на скорость реакций является ограниченное количество протонных центров и степень их протонизации. Эти факторы отражаются на относительно низкой каталитической активности MoS_2 [211].

Степень протонизации $S–H^+$ групп, расположенных на поверхности кристаллита MoS_2, не может быть одинаковой для всех $S–H^+$ групп из-за того, что все реальные кристаллы имеют определенную степень искажения. Кроме того, какова бы ни была степень протонизации $S–H^+$ групп ее никак нельзя сопоставить со свободным протоном, появившимся от гетеролитической дисоциации молекулы водорода, при взаимодействии последней с поверхностью металла или с электрическим диполем. Для того, чтобы освободить протон из $S–H^+$ группы и придать ему свойства истинной кислоты [152], необходима энергия активации, которая гораздо выше, чем таковая при получении свободного протона от диссоциации H_2 в поле поверхности кристаллита металла.

Смысл промотирования кристаллов MoS_2 никелем или кобальтом состоит в том, что эти металлы в виде очень небольших кристаллитов (d=5-10Å) размещаются на базальных гранях дисульфида молибдена по механизму, описанному в разделе 15, благодаря присутствию протонообменных $S–H^+$ групп поверхности.

Взаимодействие молекул водорода, подаваемого на катализатор под давлением, с никелем, сопровождается образованием большого количества протонов и гидрид-ионов, которые интенсивно проводят реакцию гидрирования. Однако количество основных центров H^- или SH^- на MoS_2, необходимых для возмущения молекулы-реактанта, намного меньше количества протонов и гидрид-ионов, образующихся на металлическом никеле. Поэтому на таком катализаторе должна преимущественно осуществляться реакция гидрирования и только частично реакция обессеривания, что и наблюдалось нами экспериментально (см. раздел 23).

Рассмотренные выше механизмы реакций приводят к следующим выводам. Реакция гидрообессеривания

осуществляется в два этапа, следующих один за другим. На первом этапе происходит активация молекулы за счет оттягивания протонов С–Н групп протоноакцепторными или основными центрами катализатора. За счет этого происходит увеличение электронной плотности во всех связях молекулы. На втором этапе свободным протоном совершается разрыв межатомной связи С–S и появление молекулы H_2S.

Таким образом, в реакциях расщепления гетероатомных молекул принимает участие кислотно-основная ионная пара катализатора. Каталитически активные центры на структурах $Mo_7O_XS_Y + Ni^0$, $MoS_2 + Ni^0$ и MoS_2 одинаковые. Общим для всех структур является наличие протоноакцепторных или основных центров $Mo–H^-$ и $Mo–SH^-$. Различие заключается лишь в природе протонодонорных центров. В MoS_2 протонодонорными центрами являются $\equiv Mo–S–H^+$ группы, тогда как в никельсодержащих структурах, генератором протонов и гидрид-ионов является кристаллит никеля, взаимодействующий с водородом. Из вышесказанного становится понятна слабая гидрообессеривающая активность MoS_2 в отсутствии никеля или кобальта.

Из рассмотренных механизмов реакций, представленных в разделе 24 следует вывод, что в продуктах реакций превращений (передела) молекул присутствуют внерешеточные функциональные группы (электроны, атомы, ионы), которые принадлежали поверхности гетерогенных катализаторов как в оксидной форме, так и в сульфидной. Другими словами, обменные группы поверхности катализаторов являются дополнительным компонентом реакционной среды кроме молекул-реактантов.

25.Влияние некоторых факторов на гидрообессеривающую активность Al–Ni–Mo сульфидных катализаторов

При выяснении влияния различных условий обработки катализаторов на их каталитическую активность нами был обнаружен эффект предварительного восстановления в водороде АНМ катализаторов перед их сульфидированием [236]. Активность катализатора оценивали в реакции ГДС тиофена.

25.1. Предварительная обработка водородом

Кратковременная обработка водородом катализатора перед сульфидированием приводит к увеличению уровня гидрообессеривающей активности по сравнению с образцами без предварительной обработки водородом (рис.83, а).

Было замечено, что предварительное восстановление проявляется только при температурах обработки водородом выше 300°С. Установлено, что с возрастанием температуры от 300 до 400°С время оптимального восстановления, которое приводит к возрастанию активности, уменьшается (рис. 84).

Считаем, что снижение активности катализаторов при длительном восстановлении, наблюдаемое некоторыми исследователями, связано с высокой степенью восстановления молибдена, сопровождающееся существенным разрушением Mo-полиэдров и спеканием мелкодисперсного никеля.

Дальнейшее изучение предварительного восстановления показало, что оно изменяет характер накопления серы на катализаторе в зависимости от температуры последующего сульфидирования (рис. 83, б). Величина максимального количества серы 8,6% достигается при температуре 400°С, тогда как без предварительного восстановления это количество серы в составе катализатора может быть получено лишь при 650°С.

Из рис. 83, б видно, что на кривой изменения содержания серы предварительно восстановленных образцов имеется две ступени накопления серы: с 200 до 300 и с 300 до 400°С.Одновременно с изучением характера накопления серы исследовали процесс изменения удельной поверхности в ходе предварительного восстановления образцов. Обнаружено, что при температуре восстановления выше 300°С происходит возрастание удельной поверхности, что приводит как к изменению характера накопления серы, так и сопровождается увеличением гидрообессеривающей активности (рис. 83, в).

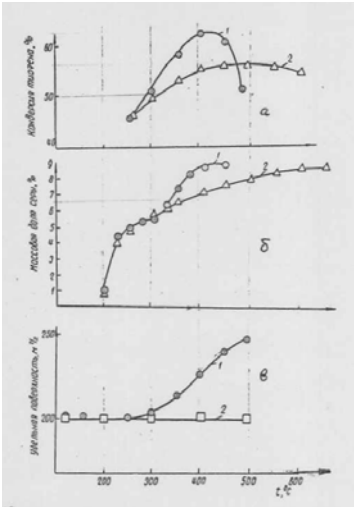


Рис. 83. Влияние водорода на состав и активность АНМ катализатора:

а – изменение активности: 1 – с предварительным восстановлением, 2 – без предварительного восстановления;

б – накопление серы: 1 – с предварительным восстановлением, 2 – без предварительного восстановления;

в – изменение удельной поверхности: 1 – от температуры восстановления, 2 – сульфидированного при различных температурах АНМ катализатора после удаления «слабосвязанной» серы.

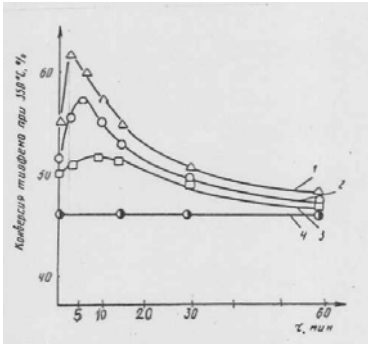


Рис. 84. Влияние температуры и длительности предварительного восстановления (τ) на гидрообессеривающую активность АНМ катализатора, сульфидированного при 400°С сероводородсодержащей смесью в течение двух часов:

1 – восстановление при 400°С; 2 – восстановление при 350°С;
3 – восстановление при 300°С; 4 – восстановление при 250°С.

Механизм восстановления в водороде и сульфидирования был рассмотрен в разделе 21. В результате предварительной обработки водородом при 400°С происходит последовательное превращение ионов Mo^{5+} в Mo^{4+} и образование анионных вакансий, которые легко заполняются анионами S^{2-}. Считаем, что в момент образования ионов Mo^{4+} при восстановлении происходит возрастание удельной поверхности образца катализатора. Частичное удаление кислорода из решетки приводит не к разрушению, а к ее преобразованию или искажению, при котором она становится более «рыхлой». Вследствие того, что анионы серы имеют больший размер, чем анионы кислорода, в структуре прочно связанной с носителем через связи Al–O–Mo может реализоваться только структура с к.ч. Mo равным 4, но не с к.ч. 6 как это происходит в структуре $NiMoO_4$, не имеющей связи с носителем.

В разделе 18 отмечалось, что оксидная структура $NiMoO_4$ полностью восстанавливается и сульфидируется при 300°С. Протекание этого процесса было возможно благодаря слоистоподобному строению этой структуры и отсутствию химической связи с оксидом алюминия. Считаем, что количество серы, которое накопилось на катализаторе до 300°С (см. рис. 83, б), принадлежит структурам MoS_2 и Ni_3S_2, образовавшимся при сульфидировании $NiMoO_4$.

На участке между 200 и 300°С на рис. 83, б кривые совпадают как для образца без предварительного восстановления в водороде, так и для образца после предварительного восстановления, поскольку, как отмечено выше, полное восстановление $NiMoO_4$ происходит при 300°С.

Структуры, сульфидирующиеся в интервале 300-400°С, принадлежат оксисульфидам прочно связанным с носителем или отдельному кристаллиту Mo_7O_{24}, или структуре, состоящей из двух-трех таких кристаллитов. Размер даже трех смежных кристаллитов не превышает 30Å, что соответствует понятию рентгеноаморфных структур, механизм сульфидирования которых отличается от $NiMoO_4$.

Многочисленными опытами (несколько десятков), проведенными нами, было установлено, что гидрообессеривающая активность АНМ катализатора гидроочистки не имеет четкой зависимости от содержания в его составе кристаллического MoS_2, а коррелирует с содержанием в нем рентгеноаморфных мелкокристаллических Mo-сульфидных структур (рис. 85), которые представляют собой малые частицы $Mo_7O_XS_Y$.

Рассматривая процесс сульфидирования, [236] мы пришли к выводу о том, что изменяя соотношение H_2S/H_2 можно

управлять механизмом сульфидирования и количеством активных центров катализа.

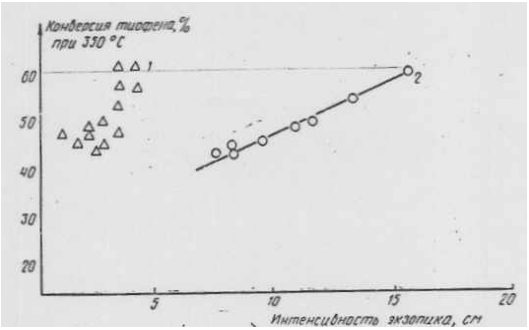


Рис. 85. Корреляция интенсивности экзопиков спектров ДТА сульфидированного АНМ катализатора с гидрообессеривающей активностью:

Δ – экзопики окисления серы в составе кристаллического MoS_2 (объемные структуры),

○ – экзопики окисления серы в составе рентгеноаморфных оксисульфидов $Mo_7O_XS_Y$ (поверхностные структуры).

Выше было показано, что при сульфидировании при температурах около 400°С достигается максимальная каталитическая активность. В связи с этим было рассмотрено сульфидирование предварительно восстановленного АНМ катализатора смесью H_2S+H_2 при температуре 400°С.

Было изучено влияние соотношения H_2S/H_2 в сульфидирующей смеси на изменение каталитической активности. На графике (рис. 86) можно выделить три участка. На участке А при повышении соотношения H_2S/H_2 наблюдается возрастание каталитической активности. На участке Б достигается максимальная гидрообессеривающая активность катализатора. Видно (см. рис. 86), что для достижения максимальной активности массовая доля сероводорода в сульфидирующей смеси должна находиться в диапазоне концентраций 10-30%. Увеличение массовой доли сероводорода в сульфидирующей смеси более 30% приводит к монотонному снижению каталитической активности. Схема 45 и рис. 78 позволяют понять влияние соотношения структур Mo–H и Mo–SH на каталитическую активность сульфидных АНМ катализаторов.

Дале была изучена ГДСА АНМ катализаторов в зависимости от двух факторов: от содержания активной фазы и свойств носителя – γ-Al_2O_3 (500), полученный прокаливанием

бемита при 500°С, и γ-Al_2O_3 (700), полученный при 700°С [174].

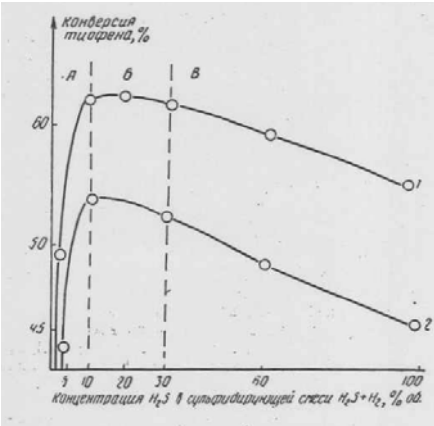


Рис. 86. Влияние содержания сероводорода в сульфидирующей смеси H_2S+H_2 на гидрообессеривающую активность АНМ катализатора:

1 – сульфидирование при 400°С с предварительным восстановлением;

2 – сульфидирование при 400°С без предварительного восстановления. Время сульфидирования – 2 ч.

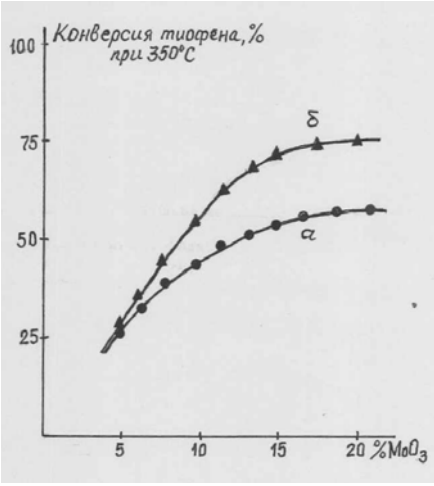


Рис. 87. Зависимость ГДСА от температуры получения носителя:

а – (γ-500),

б – (γ-700) и количества нанесённой Mo-Ni фазы (Mo:Ni = 4:1).

Из рис. 87 видно, что ГДСА катализаторов, приготовленных на γ-700, на 18-20% отн. превышает ГДСА катализаторов на γ-500. Кроме того, обе серии АНМ катализаторов выходят на максимум активности примерно при 15-16% масс. Мо-компонента.

В разделе 14 отмечалось, что часть структур $Mo_7O_{24}H_n$ размещается на месте ОН групп поверхности оксида алюминия, а другая часть – на L-центрах[(рис. 58). Чем больше имеется L-центров, тем большее количество Мо-компонента размещается на поверхности носителя. Максимальное количество L-центров наблюдается на поверхности оксида алюминия, прокаленного при 650-700°С (раздел 8).

Вместе с тем известно [238], что при нанесении 7-8% MoO_3 на γ-Al_2O_3 наблюдалось образование монослойного покрытия носителя. Образцы оксида алюминия, используемого в [238], и наши образцы по своим свойствам достаточно близки.

Исследуемые нами образцы катализаторов были приготовлены методом двухстадийной пропитки с промежуточным прокаливанием после первой пропитки. Считаем, что нанесение 7-8% масс. Мо-компонента приводит к приблизительно равномерному распределению $Mo_7O_{24}H_n$ по поверхности носителя, а прокаливание способствует образованию прочных связей Al–O–Mo между Мо-компонентом и оксидом алюминия.

Нанесение еще одной порции активных компонентов в количестве 5-8% масс. приводит к формированию n-этажных структур $Mo_7O_{24}H_n$ и структур $NiMoO_4$, не имеющих прочных связей с носителем.

Выше отмечалось, что в результате сульфидирования из кристаллитов $Mo_7O_{24}H_n$ – образуются оксисульфиды $Mo_7O_XS_Y{\cdot}Ni^0$; из кристаллитов $Mo_7O_{24}H_n$, закрепленных на L-центрах, и n-этажных таких структур формируются мелкодисперсные частицы MoS_2, а из $NiMoO_4$ – достаточно крупные кристаллиты $MoS_2{\cdot}Ni^0$, промотированные никелем. В разделе 23 было показано, что MoS_2 активен в реакции гидрирования и мало активен в реакции ГДС, тогда как оксисульфиды ответственны в основном за реакцию ГДС.

В результате рассмотрения механизмов этих реакций приходим к выводу, что и реакция гидрирования, и реакция гидрообессеривания проходят поочередно на одних и тех же центрах оксисульфидов и это является лимитирующим фактором реакции обессеривания. В связи с этим увеличение в катализаторе количества MoS_2, хорошо выполняющего гидрирующую функцию, способствует увеличению скорости

реакции ГДС, так как активные центры оксисульфида в этом случае совершают только одну реакцию ГДС. Другими словами, серосодержащие молекулы-реактанты подвергаются гидрированию на MoS_2, и далее насыщенные молекулы вступают в реакцию ГДС на оксисульфидах.

25.2.Падение активности

Известно [238], что в начальный период работы катализатора в условиях проведения реакций гидрообессеривания его активность изменяется в зависимости от условий предварительной обработки. Так, если рассматривать катализаторы в оксидной форме (несульфидированные), то при подаче серосодержащего сырья в начальный момент времени они имеют низкий уровень гидрообессеривающей активности, который сначала постепенно увеличивается, достигает максимума, а затем несколько снижается. Согласно [238] повышение активности оксидного образца (предварительно несульфидированного) в начальный момент времени обусловлено процессом его сульфидирования серой, содержащейся в сырье. Вместе с тем остается неясным, почему после достижения максимального уровня активность предварительно сульфидированного образца снижается. На наш взгляд, снижение активности катализатора нельзя объяснить только его коксованием в процессе вывода на стабильный режим работы. Действительно, по данным [239], коксование сульфидированных катализаторов протекает в значительно меньшей степени, чем коксование катализаторов в оксидной форме. Из этих данных следует, что в начальный момент времени, когда коксование максимально, активность возрастает, а после окончания сульфидирования, когда коксование практически не происходит, активность понижается.

Поскольку вопрос о влиянии процесса коксообразования на каталитическую активность в процессе вывода свежесульфидированного катализатора на стабильный режим работы неясен, рассмотрим, как влияет содержание углерода на каталитическую активность сульфидированного сероводородом АНМ катализатора. Для этого сравним количество углерода на свежесульфидированных при различных температурах АНМ образцах и стабилизированных в условиях проведения реакции гидрообессеривания тиофена после сульфидирования (см. таблицу 23, образцы № 1 и 2). Видно, что количество углерода примерно одинаково на всех образцах, следовательно, условия сульфидирования не влияют на процесс накопления углерода

на катализаторе. Величина каталитической активности также не коррелирует с количеством углерода на катализаторах. Кроме того, из таблицы 23 видно, что количество углерода на оксидном образце № 3 такое же, как и на стабилизированном катализаторе.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что уменьшение активности свежесульфидированного сероводородом АНМ катализатора не связано с процессами коксования его поверхности при гидрообессеривании сырьевой смеси, содержащей циклогексан и тиофен.

Предварительно сульфидированные катализаторы в начальный момент времени обладают высоким уровнем активности, который затем в процессе вывода на стабильный режим работы несколько снижается и остается постоянным в течение длительного времени.

Таблица 23

№ п/п	Сульфидирующий агент	Температура сульфидирования, °С	Массовая доля серы, %, на кат-ре		Массовая доля углерода, %, на кат-ре		Конверсия тиофена, %
			свежесульфидированном	после вывода на стабильный режим работы	свежесульфидированном	после вывода на стабильный режим работы	
1	H_2S+H_2	400	8,3	8,4	0,85	0,85	62,1
2	H_2S+H_2	250	4,8	8,5	0,84	0,86	45,6
	АНМ катализатор в оксидной форме	–	–	–	0,84	–	–

Нами было обнаружено снижение активности при выводе свежесульфидированных образцов АНМ катализаторов на стабильный режим работы в условиях гидрообессеривания сырьевой смеси, содержащей циклогексан и тиофен (рис. 88). При этом стабильный уровень активности был выше у тех образцов, сульфидирование которых проводилось при более высокой температуре.

Итак, снижение каталитической активности в ходе реакции обессеривания происходит как в случае

несульфидированных (в оксидной форме), так и сульфидированных катализаторов.

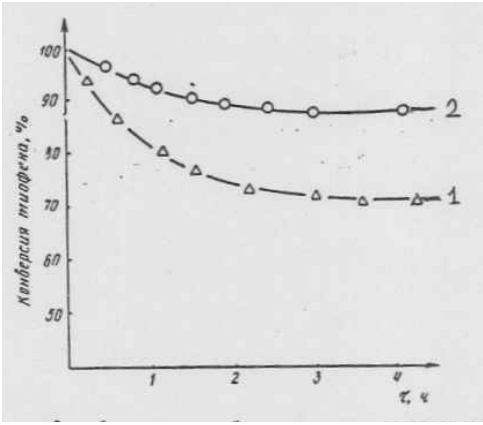


Рис. 88. Изменение гидрообессериающей активности свежесульфидированного АНМ катализатора за время вывода на стабильный режим работы (τ) в условиях реакций гидроочистки тиофена при температурах сульфидирования:
1 – 250°С, 2 – 400°С

Из рис. 88 видно, что катализатор, сульфидирование которого прошло при 400°С, теряет в активности 10% при выводе на стабильный режим работы, тогда как катализатор, сульфидированный при 250°С, уменьшает свою активность на 25%.

Кроме того, из таблицы 23 видно, что катализатор, сульфидированный при 250°С, имеет 4,8% серы, а после начала конверсии тиофена и выхода на стабильный режим работы количество серы возрастает до 8,5% и сравнивается с образцом, сульфидированным при 400°С. Если считать, что сульфидирование образца № 2 произошло за счет серы при ГДС тиофена, то активность такого образца должна быть равна активности образца № 1 после его вывода на стабильный режим работы. Однако этого не наблюдается. Можно заключить, что часть «тиофенной» серы пошло на досульфидирование катализатора, а часть находится в какой-то другой форме.

Проведенные нами эксперименты показали, что в катализаторах, сульфидирование которых проводилось тиофеном или элементарной серой при низких температурах и при некотором недостатке водорода, образуются ионы SO_4^{2-}, наблюдаемые методом РФЭС [236, 237].

Следовательно, падение активности катализатора при выводе его на стабильный уровень работы, по-видимому, связано с двумя факторами: образованием сульфат-ионов, которые блокируют поверхность металла, и увеличением количества молекул H_2S в объеме реакционной среды, что также сказывается на блокировке поверхности кристаллитов металла. Это в свою очередь приводит к уменьшению количества молекул водорода, взаимодействующих с никелем, что уменьшает количество протонов и гидрид-ионов, частиц необходимых для расщепления молекулы-реактанта. После установления равновесия во всей каталитической системе через 1,5-2,0 часа (рис. 88) уровень каталитической активности продолжает оставаться на одном уровне очень долгое время (десятки часов).

Из рассмотрения механизмов восстановления и сульфидирования АНМ оксидных катализаторов следует, что активные центры типа

при возрастающем количестве H_2S по ходу реакции гидрогенолиза тиофена, по-видимому, не могут претерпевать особых изменений, поскольку существует динамическое равновесие этих центров как в присутствии водорода, так и в присутствии сероводорода согласно схеме 33.

26.Влияние добавок силикатов на каталитическую активность Al–Ni–Mo катализаторов

В разделе 12 было показано, как изменяется текстура оксида алюминия при добавлении аморфных и кристаллических силикатов. На основе этих модифицированных носителей были приготовлены катализаторы с активными металлами Ni и Mo [211, 228].

26.1. Аморфные силикаты

Характеристики АНМ катализаторов и их каталитическая активность в реакции ГДС тиофена представлены в таблице 24.

Таблица 24. Характеристики АНМ катализаторов

Содержание %		J 280°C, отн.ед.	T_{max} °C экзоэффекта 700-850°C	J 700-850°C, отн.ед.	Потери веса, $(P_{700°} - P_{1100°}) / P_{700°} * 100\%$	Содержание ионов Mo^{6+}, Mo^{5+}, Mo^{4+} в катализаторах, восстановленных при 450°C*, %		Степень гидрогенолиза тиофена (T=380°C)
MoO_3	NiO					Mo^{6+}, Mo^{5+}	Mo^{4+}	
		I	II	III	IV	V		VI
Серия А								
–	4		отс.	–	0,9	–	–	0
12	4	19	830	12	9,0	88	12	42
15	4	32	800	13	11,0	83	17	48
20	4	26	760	17	15,0	74	26	52
25	4	32	720	18	16,0	67	33	58
Серия Б								
12	–	–	830	15	9,0	95	5	12
12	3	15	830	13	9,0	91	9	40
12	4	19	830	12	8,0	88	12	42
12	6	24	830	12	8,0	20	20	46
12	10	26	840	10	7,0	75	25	50
Серия В (5% золя SiO_2)								
–	4	–	отс.	–	0,9	–	–	0
12	4	23	830	5	7,0	80	20	48
15	4	26	800	7	9,0	75	25	51
20	4	20	760	9	12,0	66	34	58
25	4	34	720	9	13,0	58	42	66
Серия Г (5% геля SiO_2)								
12	–	–	830	7	9,0	93	7	14
12	3	18	830	5	7,5	86	14	44
12	4	24	830	5	7,5	80	20	47
12	6	28	830	4	6,5	72	28	51
12	10	30	830	4	5,5	65	35	58

*) Данные РФЭС.

По интенсивности экзоэффекта при 280°С на кривых ДТА, который характеризует фазу $NiMoO_4$, можно оценить относительное количество этой фазы при разных концентрациях Ni- и Mo-компонентов. С увеличением содержания гидрирующих металлов и при введении добавок SiO_2 наблюдается увеличение интенсивности экзоэффекта при 280°С, что свидетельствует об образовании большего количества фазы $NiMoO_4$ (таблица 24, колонка I). Об увеличении количества фазы молибдата никеля в АНМ катализаторах с добавками SiO_2 свидетельствуют также следующие факты: уменьшение потерь веса образцами при нагревании (таблица 24, колонка IV); увеличение содержания ионов Mo^{4+} в катализаторах, восстановленных при 450°С, обусловленное образованием в присутствии SiO_2 больших количеств легко восстанавливающихся структур $NiMoO_4$, не связанных химически с носителем (таблица 24, столбец V); увеличение интенсивности полос поглощения в области 15 000 – 13 000 $см^{-1}$ в электронных спектрах диффузного отражения от ионов Ni^{2+}(Oh) в Ni–Mo соединениях.

Анализ интенсивности и положения на температурной шкале термических эффектов в области 700-1000°С на кривых ДТА свидетельствует о меньшем количестве Mo, взаимодействующего с носителем, содержащим SiO_2 (таблица 24, колонки II, III). В спектрах диффузного отражения АНМ катализаторов прокаленных (500-550°С) при введении SiO_2 наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения 16 800, 15 800 $см^{-1}$ от ионов Ni^{2+}(Td) в соединениях шпинельного типа $NiAl_2O_4$.

Таким образом, с одной стороны, введение добавок SiO_2 в АНМ катализатор предотвращает проникновение гидрирующих металлов в объем носителя, благодаря тому, что мелкодисперсные частицы SiO_2 (димеры, тримеры и т.д.) [169] заполняют клиновидные поры алюмооксидного носителя. С другой стороны, в разделе 12 из таблицы 9 следует, что введение в оксид алюминия золя или геля SiO_2 в количестве до 10% масс. приводит к увеличению удельной поверхности и максимальному увеличению объема пор образцов. В том же разделе 12 было показано, что добавки золя и геля SiO_2 располагаются островками на поверхности оксида алюминия. Благодаря высокой дисперсности силикатных островков на их поверхности формируются мелкодисперсные частицы $NiMoO_4$ в большем количестве, чем на чистом оксиде алюминия, которые после сульфидирования вносят свой вклад в активность реакции гидродесульфирования (таблица 24, колонка VI).

Отмеченные закономерности характерны как для добавок золя, так и для добавок геля SiO_2.

26.2.Кристаллические силикаты

Оценка количества фазы $NiMoO_4$ и Mo, взаимодействующего с носителем, содержащим цеолит Y, проведенная с помощью методов дериватографии и ЭСДО, показала увеличение количества фазы $NiMoO_4$, как и в случае аморфных добавок SiO_2. При этом меньшее количество Ni и Mo взаимодействует с объёмом алюмооксидного носителя.

Анализ химического состава поверхности этих катализаторов методом РФЭС позволил установить увеличение отношений Ni/Al и Mo/Al при введениии в АНМ катализатор цеолита (таблица 25).

Таблица 25. Химический состав поверхности АНМ катализаторов по данным РФЭС

№ п/п	Содержание, % масс.			Атомные отношения		
	NiO	MoO_3	НУ	Ni/Al	Mo/Al	Ni/Mo
1	4	8	–	0,01	0,036	0,27
2	4	8	5	0,028	0,045	0,60
3	8	16	–	0,027	0,060	0,47
4	8	16	5	0,042	0,100	0,42

Увеличение отношений Ni/Al и Mo/Al может определяться: преимущественным расположением Ni и Mo в присутствии цеолита на поверхности носителя, а не в его объеме; повышенной диспергацией гидрирующих металлов на поверхности носителя [244].

Увеличение дисперсности молибденовых поверхностных соединений в цеолитсодержащем катализаторе подтверждается данными КР спектроскопии. В спектре КР такого катализатора наблюдается уширение полосы при 960 $см^{-1}$, принадлежащей полимолибдатным поверхностным структурам.

В связи с тем, что обработка водородом или водородсодержащим газом является одним из этапов подготовки катализатора ГО к эксплуатации, методом ферромагнитного резонанса (ФМР) были изучены восстановленные при разных температурах АНМ катализаторы.

Особенно ярко влияние цеолита на образование поверхностных фаз АНМ катализатора проявляется при анализе ФМР-спектров восстановленных образцов (табл. 26).

Таблица 26. Характеристика сигналов ферромагнитного резонанса в образцах катализаторов, восстановленных при различных температурах

№	Содержание, % масс.			300 °С			400 °С			500 °С		
	NiO	MoO_3	цеолит Y	ΔH	A	J	ΔH	A	J	ΔH	A	J
1	8	-	-	-	-	-	-	0,1	0,05	-	0,6	0,3
2	8	8	-	-	-	-	-	0,1	0,05	-	1,6	0,9
3	8	8	5	700	0,5	0,3	700	6,0	3,1	700	14,0	7,3
4	8	16	-	-	-	-	530	0,6	0,2	530	6,0	2,0
5	8	16	5	620	1,8	0,8	620	14,0	7,3	620	48,0	18,0

Изучение восстановленных водородом при разных температурах катализаторов показало, что сигналы ФМР металлического никеля в присутствии цеолита имеют гораздо большую интенсивность и обнаруживаются при более низких температурах, чем в образцах без цеолита (табл. 26). В цеолитсодержащих образцах сигнал ФМР регистрируется уже после восстановления при 300°С, в то время как в образцах без цеолита слабый сигнал ФМР появляется лишь при Т = 400°С. Анализ спектров ФМР позволяет также сделать выводы о размерах и форме частиц металлического никеля в восстановленных катализаторах. Величина g-фактора (2,2 во всех образцах) свидетельствует о сферической симметрии частиц. Анизотропная форма сигнала в образцах 2 и 4 обусловлена, по-видимому, эффектом магнитной кристаллографической анизотропии, свойственным для частиц достаточно крупных размеров (300-400Å). Симметричные сигналы в остальных образцах указывают на то, что в этих катализаторах частицы настолько малы, что эффект магнитной кристаллографической анизотропии при комнатной температуре не проявляется.

В цеолитсодержащих АНМЦ катализаторах обнаруживается по крайней мере два вида частиц металлического никеля (1-й сигнал с g=2,2; 2-й сигнал с g=4,5 при 24°С и 5,2 при -196°С (рис. 89).

Поскольку ширина сигнала ФМР обусловлена в основном обменным сужением, большая ширина сигнала ФМР никеля в цеолитсодержащих катализаторах (табл. 26) по сравнению с АНМ катализаторами без цеолита также указывает на то, что частицы ферромагнитной фазы в цеолитсодержащих катализаторах имеют меньший размер.

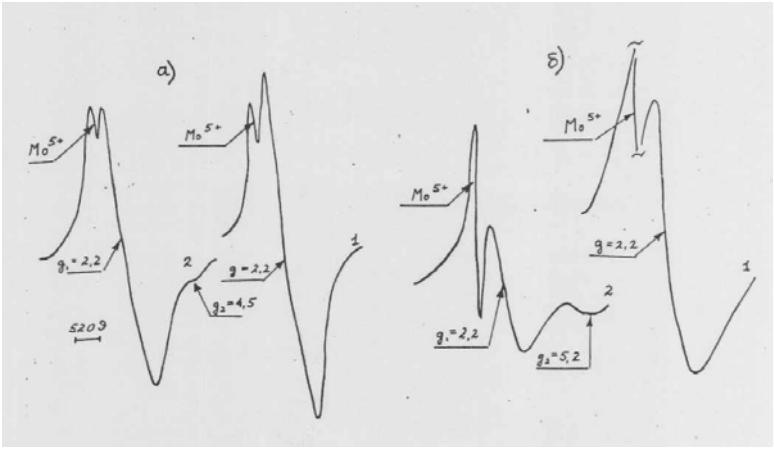


Рис. 89. Спектры ФМР восстановленных образцов АНМ катализатора (1) и АНМЦ катализатора (2), измеренные при температуре: а → 24°С; б → -196°С.

Следовательно, в присутствии цеолита в восстановленных АНМ катализаторах образуется большее количество ферромагнитного никеля, к тому же дисперсность его выше, чем в АНМ катализаторах без цеолита [245].

Это может служить еще одним доказательством увеличения дисперсности гидрирующей фазы АНМ катализатора в присутствии цеолита.

Таким образом, введение цеолита в АНМ катализаторы приводит к образованию повышенных количеств никельмолибденовой фазы, причем дисперсность этой фазы в цеолитсодержащих катализаторах гораздо выше, чем в АНМ катализаторах без цеолита.

26.3.Цеолит Y в различных катионных формах

С целью оценки эффективности действия цеолитной добавки в зависимости от катионной формы цеолита Y были исследованы образцы АНМ катализаторов, приготовленные соосаждением, и содержащие 5% цеолита Y в Na-, H-, Zn-, Co-, Ni- и Mg- формах. Образцы содержали 4% NiO и 8% MoO_3 масс.

Спектры диффузного отражения АНМ катализаторов, содержащих цеолит Y в различных катионных формах, отличаются друг от друга (рис. 90). В спектрах всех АНМ цеолитных катализаторов наблюдается сдвиг п.п. с переносом

заряда (45 000 – 28 000 $см^{-1}$) в низкочастотную область, по сравнению с АНМ катализатором без цеолита.

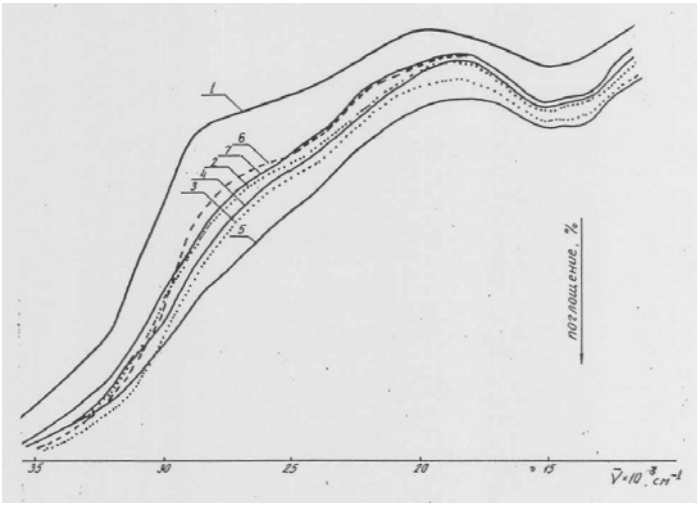


Рис. 90. Спектры ЭСДО АНМ катализатора (1) и АНМЦ катализаторов, содержащих цеолит:
2 – NaY; 3 – HY; 4 – ZnY; 5 – CoHY; 6 – NiHY;
7 – MgHY (NiO – 4%; MoO_3 – 8%; цеолит 5% масс.).

К тому же наблюдается более интенсивное поглощение в области 28 – 22 000 $см^{-1}$ и 18 – 12 000 $см^{-1}$, обусловленное ионами Ni^{2+}(Oh). По степени сдвига полосы с переносом заряда и по интенсивности сигналов Ni^{2+}(Oh) в АНМ цеолитных катализаторах с различными ионообменными формами цеолита Y наблюдается следующая закономерность по возрастанию этих параметров:

CoY > NiY > ZnY > MgY > HY > NaY

В спектрах ЭСДО прокаленных (550°C) образцов наблюдается уменьшение интенсивности п.п. Ni^{2+}(Td) в шпинельных никелевых соединениях, для АНМ катализаторов, содержащих цеолит Y в любой катионной форме.

Результаты измерения каталитической активности АНМ катализаторов, содержащих цеолит Y в различных катионных формах, в реакции гидрогенолиза тиофена, приведены в табл. 27.

Из таблицы видно, что введение 5% цеолита Y в различных катионных формах повышает активность АНМ катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена. Наиболее активны АНМ катализаторы с добавкой цеолита Y в Co-форме, что согласуется со спектральными данными.

Таблица 27. Влияние катионной формы цеолита Y на активность АНМ катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена

№ обр.	Образец (5% цеолита)	Степень гидрогенолиза тиофена, в % при температурах °С			
		330	340	350	360
1	АНМ	25,2	32,8	38,0	42,5
2	АНМ–Co–Y	41,0	45,0	57,0	60,9
3	АНМ–Zn–Y	33,4	37,0	40,8	47,1
4	АНМ–Ni–Y	35,2	39,5	42,4	48,6
5	АНМ–Mg–Y	32,5	38,9	43,0	46,0
6	АНМ–HY–Y	32,1	35,6	42,4	44,3

Таким образом, изучение влияния добавок цеолита Y на формирование активных фаз АНМ катализаторов позволило сделать следующие выводы.

Введение цеолита Y в АНМ катализаторы и рост его содержания приводит к увеличению удельной поверхности катализаторов и увеличению количества мелкодисперсных структур $NiMoO_4$. При содержании цеолита более 10% наблюдается снижение механической прочности АНМ катализаторов и усиление их крекирующих свойств. В связи с этим целесообразно введение цеолита Y в АНМ катализаторы в количестве менее 10%.

В прокаленных (550°С) АНМ катализаторах с добавкой цеолита Y образуется меньшее количество неактивных алюмоникелевых соединений шпинельного типа.

В восстановленных водородом АНМ катализаторах появление ферромагнитного никеля в присутствии цеолита наблюдается при более низких температурах, чем в катализаторах без цеолита. Количество металлической фазы в восстановленных АНМ катализаторах, содержащих цеолит, больше и дисперсность гораздо выше, чем в катализаторах без цеолита. В восстановленных цеолитсодержащих АНМ катализаторах наблюдается, по крайней мере, два типа частиц металлического никеля различных по форме и размерам.

Итак, введение добавок SiO_2 и цеолита Y приводит к уменьшению диффузии ионов гидрирующих металлов в объем алюмооксидного носителя и увеличивает количество и

дисперсность поверхностных активных никельмолибденовых структур. Отмеченные закономерности усиливаются при введении в АНМ катализатор силикатных добавок в ряду: золь SiO_2 < гель SiO_2 < цеолит Y. При этом количество активных структур, прочно связанных с поверхностью оксида алюминия, обладающих наибольшей обессеривающей активностью, по-видимому, может уменьшиться за счет присутствия силикатных островков. Однако увеличение количества и дисперсности структур $NiMoO_4$, располагающихся как на силикатах, так и на Al_2O_3, после сульфидирования приводит к формированию мелкодисперсных частиц MoS_2 промотированных никелем, которые имеют высокую активность в реакции гидрирования. Как отмечалось в разделе 25, активность катализатора в реакции ГДС напрямую зависит от гидрирующей активности. Чем мелкодисперсней и чем больше частиц $MoS_2 \cdot Ni^0$ будет присутствовать в катализаторе, тем выше его активность в реакции ГДС. Предшественником же частиц $MoS_2 \cdot Ni^0$ являются частицы $NiMoO_4$.

Измерение каталитической активности АНМ катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена показало увеличение конверсии тиофена при введении силикатных добавок параллельно увеличению количества и дисперсности поверхностной никельмолибдатной фазы (рис. 91).

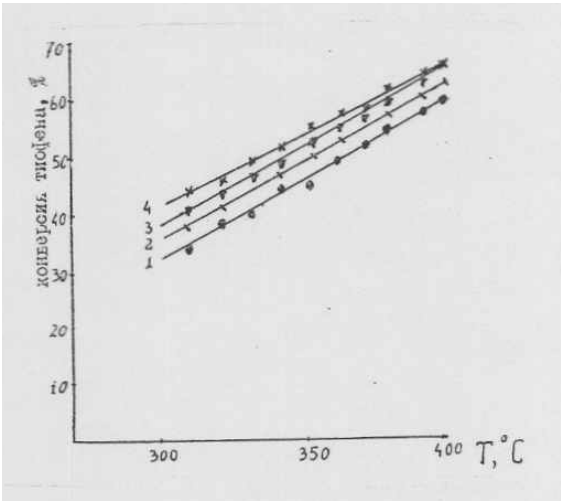


Рис. 91. Конверсия тиофена на АНМ катализаторах, содержащих добавки:

1 – 0; 2 – 10% золя SiO_2; 3 – 10% геля SiO_2; 4 – 10% HY (4% NiO, 14% MoO_3)

Наиболее активны цеолитсодержащие АНМ катализаторы. Особенно ярко преимущество цеолита Y проявляется при низких температурах (300-350°C) гидрогенолиза тиофена [246], как за счет увеличения количества активных центров в никельмолибдатной фазе высокой дисперсности, образующейся в цеолитсодержащих АНМ катализаторах, так и за счет присутствия двух типов частиц металлического никеля, который является необходимым компонентом катализатора, поставщиком протонов и гидрид-ионов, образующихся из молекулярного водорода.

В наших работах был обнаружен промотирующий эффект высококремнеземных цеолитов морденита [247, 248], боро- и ферросиликатных цеолитов [249-251] и силикалита [252] на восстановление гидрирующих металлов и каталитическую активность. Установлено, что высококремнеземные цеолиты в 2,5-3,5 раза увеличивают количество каталитически активных поверхностных фаз, тогда как цеолиты NaY и HY увеличивают их в 1,2-1,4 раза.

Одним из объяснений увеличения каталитической активности катализаторов гидрообессеривания, содержащих в своем составе цеолиты, может являться эффект выделения водорода или частиц H^+ и H^- из гидроксильных групп Si–OH, покрывающих внешнюю поверхность кристаллов цеолита [152]. Увеличение активности катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты по сравнению с катализаторами, содержащими цеолит типа фожазита, объясняется большим количеством Si–OH групп из-за большего количества «силикатного компонента» в цеолите и меньшего размера кристаллов. Этот вывод является одним из косвенных подтверждений эффекта выделения водорода из силанольных групп кристаллов цеолитов и его участии в восстановлении металла и в каталитических реакциях [152].

Заключение

Для получения высокоэффективных катализаторов гидроочистки исследователям предстоит решить ряд достаточно сложных задач. Исходя из экспериментов, свидетельствующих о том, что объемная фаза MoS_2 ответственна преимущественно за реакцию гидрирования, а поверхностная оксисульфидная структура – за реакцию гидрообессеривания, необходимо разработать количественные методики и способы дифференцирования этих двух различных структур. Особую значимость в этом вопросе приобретают способы синтеза катализатора с заданным соотношением этих структур.

Необходимо разработать методы количественного определения активных центров таких как $Mo–H^-$, $Mo– SH^-$, $Mo–S–H^+$. Вопрос с Ni(Co) компонентом в экспериментальном плане остается до конца не решенным. Следует разработать методы определения площади поверхности малых кристаллитов никеля (кобальта), выяснить закономерности гетеролитической диссоциации молекул водорода в зависимости от дисперсности металла, от температуры, от количества водорода, скорости протекания потока газа, и что очень важно – определение величины отношения количества водорода к количеству сырья для управления каталитической активностью.

Необходимо строго регламентировать текстурные параметры носителя – оксида алюминия. Особую важность приобретает знание величины первичных кристаллов оксида алюминия. Увеличение размеров первичных кристаллов ведет к увеличению размера пор, что должно способствовать диффузии крупных молекул и их гидрогенолизу. Однако при этом приобретают достаточную важность вопросы прочности гранул (экструдатов) катализатора; чем крупнее частицы, тем меньше прочность гранул. Должно существовать компромиссное решение.

Весьма важное значение имеет детальное знание строения и физико-химических свойств поверхности носителя, а именно: какое количество гидроксильных групп основного, амфотерного и кислотного типа присутствует на поверхности первичного кристалла оксида алюминия; сколько льюисовских центров приходятся на один первичный кристалл оксида алюминия после его прокаливания при строго определенных условиях (температура и время).

Выделение водорода и кислорода из оксида алюминия при термообработке приводит к локальному изменению свойств

поверхности, и пока неизвестно как и в какой степени эти изменения оказывают влияние на взаимодействие с Mo- и Ni-компонентами и как это сказывается на механизме сульфидирования и в конечном счете на каталитической активности катализатора и его поведении в процессе гидроочистки. К этому же аспекту относится и эффект выделения водорода из силанольных групп кристаллов цеолитов и других силикатов, использующихся в качестве добавок к катализаторам гидроочистки.

Литература

1. Peri J.B., Hunnan R. – J.Phys.Chem., 1960, V.64, No 10, P.1526.
2. Peri J.B. – J-Phys.Chem., 1969, V.69, No 1, P.220.
3. Уваров А.В. – Ж.Физ.Хим., 1962, Т.36, № 6, С.1346.
4. Уваров А.В., Антипина Т.В., Тихомирова С.П. – Ж.Физ.Хим., 1967, Т.41, № 12, С.3059.
5. Бунчаков О.В., Антипина Т.В., Уваров А.В. – Вестн.МГУ, Химия, 1968, № 5, С.26.
6. Уваров А.В. – Ж.Физ.Хим., 1963, Т.37, № 5, С.1186.
7. Антипина Т.В., Уваров А.В., Тихомирова С.П – Кинетика и катализ, 1966, Т.7, С.910.
8. Добычин Д.П. – ДАН СССР, 1955, Т.105, № 3, С.744.
9. Игнатьева Л.А., Чукин Г.Д., Бондаренко Г.В. – ДАН СССР, 1968, Т.181, № 2, С.393.
10. Чукин Г.Д., Игнатьева Л.А. – Ж.прикл.спектр., 1968, Т.9, № 4, С.619.
11. Игнатьева Л.А., Чукин Г.Д. – Ж.прикл.спектр., 1971, Т.14, № 4, С.674.
12. Мардилович П.П. – Дисс. ... канд. хим. наук. – Минск, 1981, – 204 с.
13. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Буснов Д.К. – Ж.прикл.спектр., 1980, Т.33, № 1, С.298.
14. Трохимец А.И., Мардилович П.П. – Ж.прикл.спектр., 1979, Т.31, № 2, С.270.
15. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Т.Н. – Ж.прикл.спектр., 1979, Т.30, № 5, С.873.
16. Трохимец А.И., Мардилович П.П., Лысенко Т.Н. – В кн.: Оптические методы в адсорбции и катализе, Иркутск, 1980, С.42.
17. Трохимец А.И. – В кн.: УП Всесоюзная школа-семинар «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Тезисы. – М. 1982, С.29
18. Мардилович П.П., Трохимец А.И. – Там же, С.30
19. Hallam H.E. – J.Catal., 1969, V.14, No 1, P.104.
20. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972, – 154 с.
21. Engels S., Kosakowski U. – Isotopenpraxis, 1981, Bd. 16, No 9, S.283.
22. Paukshtis D.A., Yuratova Kveta, Soltanov Yu.A. – Collect.Czech.Chem.Commun., 1982, V.47, No 8, P.2044.
23. Morterra C. – J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 1979, V.75, No 2, P.271.

24. Morterra C. – J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 1977, V.73, No 7, P.1544.
25. Morterra C. – J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 1976, V.72, No 12, P.2722.
26. Morterra C. – J.Catal., 1978, V.54, No 2, P.348.
27. Morterra C. – Z.Phys.Chem.N.F. (BRD), 1977, Bd.107, No 1, P.275.
28. Bayley R.R., Wigtman J.P. – J.Colloid Interface Sci., 1979, V.70, No 1, P.112.
29. Петина Л.П., Левинтер М.Е. – Изв.ВУЗов, Хим., Хим.-технол., 1980, Т.23, № 4, С.919.
30. Евреинов В.И. – Автореф.дисс. ... канд. хим. наук., М. МГУ 1974, 15с.
31. Селивановский А.К. – Автореф.дисс. ... канд. хим. наук., М. МГУ 1982, с. 20
32. Дорофеева Т.В. – Автореф. ... дисс. канд. хим. наук., М. МГУ 1982, 21с.
33. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973, 183 с.
34. Григорьев Я.М., Поздняков Д.В., Филимонов В.П. – Ж.Физ.Хим., 1972, Т.44, № 2, С.316.
35. Baumgarten E., Zachos A. – Spectrochim.Acta, 1981, V.37A, No 1, P.93.
36. Chang C.C. – J.Catal., 1978, V.53, No 3, P.374.
37. Karge A.G., Della Lane I.O. – J.Phys.Chem., 1984, V.88, No 9, P.1538.
38. Gallas G.P., Binet C. – Adv.Mol.Relax.Interact.Prossess., 1982, V.24, P.259.
39. Groff R.P. – J.Catal., 1983, V.79, No 2, P.259.
40. Lavalley J.-C., Trouvert J., Lamette J. – J.Chim.-Phys., Phys.Chim.Biol., 1981, V.18, No 1, P.21.
41. Сироткин О.С., Женжурист И.А. – Изв.ВУЗов, Хим., Хим.-Технол., 1982, Т.25, № 11, С.1246.
42. Masaro Tanaka, Sadao Ogasawara – J.Catal., 1970, V.16, No 1, P.157.
43. Peri J.B. – J.Phys.Chem., 1966, V.10, No 5, P.1482.
44. Gordymova T.A., Davydov A.A. – React.Kinet.Catal.Lett., 1983, V.23, No 4, P.233.
45. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. – Ж.прикл.спектр., 1982, Т.36, № 1, С.49.
46. Flockart B.D., Sesey I.M., Pink R.G. – J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1980, No 5, P.735.
47. Scocart P.O., Rouxet P.G. – J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 1980, V.76, No 7, P.1476.

48. Stolz H., Knözinger H. – Kolloid Z., Z.Polim., 1971, V.243, P.71.
49. Hughes T.R., White H.W., White R.J. – J.Catal., 1969, V.13, No 1, P.58.
50. Трохимец А.И., Лысенко Т.Н. – Ж.прикл.спектр., 1982, Т.36, № 1, С.49.
51. Лысенко Т.Н., Трохимец А.И. – В кн.: УП Всесоюзная школа-семинар «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». М.1982, С.31
52. Чукин Г.Д. – Ж.Структ.Хим., 1976, Т.17, № 1, С.122.
53. Machiver D.V. – J.Catal., 1963, V.2, No 3, P.485.
54. Rosynek M., Strey T. – J.Catal., 1976, V.41, No 2, P.312.
55. Neagle W., Rochester C.H. – J.Chem.Soc., Chem.Commun. 1982, No 7, P.398.
56. Егоров М.М. – ДАН СССР, 1961, Т.140, № 2, С.401; – Ж.Физ.Хим. 1962, Т.36, № 9, С.1882.
57. Dabrowski J.E., Butt J.B., Bluss H. – J.Catal., 1970, V.18, No 2, P.297.
58. Zamora M., Cordoba A. – J.Phys.Chem., 1978, V.82, No 5, P.584.
59. Цыганенко А.А. – Автореф.дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Л., 1975, 25 с.
60. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. – ДАН СССР, 1972, Т.203, № 3, С.636.
61. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. – Spectrosc.Lett., 1972, V.5, No 12, P.477.
62. Knözinger H., Ratnasami R. – Catal.Rev.–Sci.Eng., 1978, V.17, No 1, P.31.
63. Knözinger H. – Adv.Catal., 1980, V. 25, P.184.
64. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981, – 342 с.
65. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1971, 357 с.
66. Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. Активная окись алюминия. – В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Н.Линсена. – М.: Мир, 1973, С.190.
67. Колесова В.А., Рыскин Я.И. – Оптика и спектроскопия, 1956, Т.7, № 2, С.261.
68. Fredericson L.D. – Anal.Chem., 1954, V.25, No 10, P.1883.
69. Naumann R., Koekuke K. – Thermochim.acta, 1983, V.64, No 1-2, P.1.
70. Парамзин С.М. – В кн.: Научные основы приготовления катализаторов. – Новосибирск 1983, С.183.
71. Качалова Л. – Acta chim.Acad.Sci.Hung., 1979, V.99, No 2, P.115.

72. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. – Кинетика и катализ, 1981, Т.22, № 5, С.1293.
73. Трохимец А.И., Зарецкая М.В., Купченко Т.Т. – Изв.АН БССР, Сер.Хим., 1975, № 3, С.53.
74. Zigan F., Joswig W. – Z.Kristallogr., 1978, Bd. 148, No 3, S.255.
75. Дашевский М.И., Якерсон В.И., Рубинштейн А.М. – ДАН СССР, 1975, Т.225, № 1, С.123.
76. Плясова Л.М., Кефели Л.М. – Кинетика и катализ, 1965, Т.6, № 6, С.1080.
77. Hill R.J. – Clays Clay Miner., 1981, V.29, No 6, P.435.
78. Abrams L., Low M.J.B. – Ind.Eng.Chem.Prod., Rev.Dev., 1969, V.8, No 1, P.38.
79. Wilson S.J., McConnell J.D.C., Stacey M.H. – J.Mater.Sci., 1980, V.15, No 12, P.3081.
80. Wilson S.J. – Proc.Brit.Ceram.Soc., 1979, No 28, P.281.
81. Wilson S.J., McConnell J.D.C. – J.Solid State Chem., 1980, V.34, No 12, P.315.
82. Wilson S.J., Stasey M.H. – J.Colloid Interface Sci., 1981, V.82, No 2, P.507.
83. Wilson S.J. – Miner.mag., 1979, V.43, P.301.
84. Чертов В.М., Зеленцов В.И., Дашкевич Б.Н. – Ж.Прикл.Хим., 1982, Т.55, № 10, С.2313.
85. Чертов В.М., Зеленцов В.И. – Изв.АН СССР Неорг.Мат., 1981, Т.17, № 8, С.1496.
86. Миронович А.А., Буман Р.К., Берзиня В.К. – В кн.: Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов: Ташкент, «Фан», 1979, С.237.
87. Власов Е.А., Башмакова О.А., Черенков Т.В. и др. – Ж.Прикл.Хим., 1978, Т.51, № 3, С.502.
88. Власов Е.А., Башмакова О.А., Дерюгина В.И. – Ж.Прикл.Хим., 1980, Т.53, № 12, С.2741.
89. Broersma A., de Bruyn P.L. – J.Therm.Anal., 1978, V.13, No 2, P.341.
90. Iler R.R. – J.Amer. Ceram. Soc., 1981, V.44, No 12, P.618.
91. Дериватограф системы Ф.Паулик, Й.Паулик и Л.Эрдеи. Теоретические основы. Будапешт. Венгерский оптический завод (русск. изд.) 1974, 168 с.
92. Криницин Г.Г., Антропова З.В., Залиева И.А. – В кн.: Научные основы приготовления катализаторов: Новосибирск, 1983, С.228.
93. Шаталева М.Н. – Там же, С.154.
94. Морозова А.П., Костров А.В., Кулева Т.И. – Там же, С.154.

95. Чертов В.М., Зеленцов В.И., Цырина В.В. – Укр.хим.ж., 1980, Т.46, № 12, С.1272.
96. Воробъев Ю.К., Шкрабина Р.А. – Кинетика и катализ, 1981, Т.22, № 6, С.1595.
97. Шкрабина Р.А., Мороз Э.И., Воробъев Ю.К. – Кинетика и катализ, 1981, Т.22 № 6, С.1602.
98. Чертов В.М., Зеленцов В.И. – Укр.хим.ж., 1981, Т.47, № 1, С.100.
99. Diwis F.W., Halloran J.W. – J.Amer.Ceram.Soc., 1982, V.69, No 9, P.442.
100. Singh S.S. – Canadian J.Soil Sci., 1982, V.62, No 2, P.327.
101. Комаров В.С., Дубницкая И.В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1981, 335 с.
102. Khalil A.M. – Surf.Tecnol., 1983, V.18, No 3, P.263.
103. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1973, С.55.
104. Разиков К.Х., Киргизбаев Т.А., Исмаилов Т.С. – Узб.Хим.Ж., 1982, № 2, С.71.
105. Gupta N.K. – J.Amer.Ceram.Soc., 1978, V.61, No 5-6, P.191.
106. Stolarek G. – Chem.stosow., 1980V.24, No 4, P.679.
107. Jonson D.W., Schnetler D.F. – J.Amer.Ceram.Soc., 1970, V.55, No 8, P.440.
108. Pal J.B., Chaterji S.R. – Fuel.Sci.Tecnol., 1984, V.3, No 1, P.11.
109. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И., Пронин В.А. – В кн.: Научные основы приготовления катализаторов, Новосибирск, 1983, С.226.
110. Квашонкин В.И. Дисс. ... канд.хим.наук. Электрогорск, ЭФ ВНИИ НП, 1983, 22 с.
111. Cocke B.L., Jonson E.D., Merrill R.P. – Catal.Rev.-Sci.Eng., 1984, V.26, No 2, P.163.
112. Fujita K., Matsuda K., Kayama I. – J.Ceram.Soc.Jpn., 1976, V.84, No 974, P.520.
113. БанеевaМ.И., Банделиани Н.А. – ДАН СССР, 1973, Т.212, № 2, С.361.
114. Megaw H.D. – Z.Kristallogr. (A), 1934, Bd.84, No 1, S.185.
115. Saalfild H., Wedde M. – Z.Kristallogr., 1974, Bd.139, No 1, S.129.
116. Giese R.F. – Acta Cryst., 1976, V.B32, No 6, P.1719.
117. Cabannes-Ott C. – Ann de Chimie, V.5, No 7-8, P.905.
118. Fripiat J.J., Bosmans H., Rouxet P.G. – J.Phys.Chem., 1967, V.71, No 7, P.1097.
119. Farmer V.G. – Spectrochim.acta, 1980, V.38A, No 6, P.585.

120. Wickersheim K.A., Korpi G.K. – J.Chem.Phys., 1965, V.42, No 2, P.579.
121. Berar J.F., Grebille D. – J.Phys.Chem.Solids, 1984, V.45, No 2, P.147.
122. Wilson S.J. – J.Solid State Chem., 1979, V.30, No 2, P.247.
123. Spitler C.A., Pollack S.S. – J.Catal., 1981, V.69, No 2, P.241
124. Paladino A.E., Kigery W.D. – J.Chem.Phys., 1962, V.37, No 5, P.957.
125. Верещагин В.И., Зелинский В.Ю. – Ж.Прикл.Хим., 1982, Т.55, № 9, С.1946.
126. Goswami K.N., Gupta A.K. – Indian J.Pure Appl.Phys., 1981, V.19, No 2, P.190.
127. Refi O. – Kem.Közlemen, 1972, V.20, No 4, P.275.
128. Плаксина В.В., Фомичев Ю.В., Левинтер М.Е. – В кн.: Научные основы приготовления катализаторов: Новосибирск, 1983, С.216.
129. Хромов В.Л. – Там же, С.218.
130. Inui T., Miyake T. – Appl.Catal., 1983, V.6, No 2, P.165.
131. Goswami K.N., Gupta Ashok K. – Indian J.Pure Appl.Phys., 1976, V.16, No 2, P.109.
132. Hubacek J., Zdenek S. – Hutnicke listy, 1975, T.20, No 4, S.375.
133. Campelo J.M., Marinas J.M. – Afinidad, 1981, V.38, No 375, P.398.
134. Болдырева Н.Н. – Изв. СО АН СССР, Сер.хим.н., 1983, № 4, вып.2, С.145.
135. Hartert E., Clemser O. – Z.Electrochem., 1956, Bd.60, No 7, S.746.
136. Rouquerol J., Fraissard J. – Bull.Soc.Chim.Fr., 1970, No 12, P.4233.
137. Freymann R., Menlemann J.-J. – C.R.Acad.Sci., 1978, V.AB286, No 13, P.B151.
138. Уваров А.П. – Ж.Физ.Химии, 1962, Т.36, № 6, С.1346.
139. Schwarzmann E. – Z.anorg.allg.Chem., 1962, Bd.317, No 1-2, S.176.
140. Hardfild H. – Z.Anorg.allg.Chem., 1963, Bd.324, No 1, S.15.
141. Рыскин Я.И., Ставицкая Г.Н. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972, 117 с.
142. Юхневич Г.В. Инфракрасные спектры воды. М.: Наука, 1973, 208 с.
143. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. Изд. АН СССР, 1947, 237 с.
144. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. – Изв. АН СССР; Неорг.мат., 1987, Т.23, № 3, С.424

145. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. – Кинетика и катализ, 1989, Т.30, № 1, С.69
146. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д. – Кинетика и катализ, 1989, Т.30, № 3, С.708
147. Зеленцов В.И., Чертов В.М. – Изд. АН Молд.ССР, 1980, № 6, С.73.
148. Буянов Р.А., Криворучко О.П. – В кн.: Научные основы технологии катализаторов. Вып.6. Новосибирск, 1976, С.18.
149. Буянов Р.А., Криворучко О.П. – Изв. СО АН СССР, Сер.хим.н., 1979, № 14, вып.6, С.28.
150. Кригер Т.А., Криворучко О.П., Плясова Л.М., Буянов Р.А. – Изв. СО АН СССР, Сер.хим.н.,1979, № 7, вып.3, С.126.
151. Баррер Р. Гидротермальный синтез цеолитов. – М.Мир, 1985, 419 с.
152. Чукин Г.Д. Новые представления о механизме каталитического расщепления углеводородов нефти. Изд. «Техника», М., 2008, 112 с.
153. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970, 399 с.
154. Чукин Г.Д., Шабанова Н.В., Селезнев Ю.Л., Нефедов Б.К. – Химия и технология топлив и масел, 1985, № 1, С.26
155. McConnel H. – Appl.Catal., 1986, V.22, No 1, P.112.
156. Лунина Е.В. – В кн.: Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования. М., МГУ, 1987, С.262.
157. Дорофеева Т.В., Лунина Е.В., Малевич В.И., Селезнев Ю.Л., Селивановский А.К., Чукин Г.Д. – Тезисы докладов. VII Всесоюзная школа-семинар «Применение оптической спектр. в адсорбции и катализе», Москва, 1982, С.41
158. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д., Арбузова Л.А., Игнатьева Т.В. – ДАН СССР, 1989, Т.309, № 5, С.1169.
159. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д., Арбузова Л.А. – Промышленные и перспективные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, цеолиты и адсорбенты. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982, С.74.
160. Чукин Г.Д., Антипина Т.В., Кирина О.Ф. – Ж.физ.химии, 1973, Т.47, № 4, С.846.
161. Кирина О.Ф., Чукин Г.Д., Антипина Т.В. – Ж.прикл.спектр., 1973, Т.18, № 5, С.938.
162. Кирина О.Ф., Антипина Т.В., Чукин Г.Д. – Ж.физ.химии, 1973, Т.47, № 8, С.1917.
163. Ашмор П. – Катализ и ингибирование химических реакций, М.: Мир, 1966, 497 с.
164. Parkins N.D. – J.Chem.Soc (A), 1976, No 12, P.1910.

165. Dunken H., Fink P., Pilz E. – Chem.Techn., 1966, T.18, C.490
166. Dunken H., Fink P. – Z.Chem., 1965, T.5, C.432
167. Ф.И.Вилесов, В.Н.Котельников, А.А.Лисаченко – В кн.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, С.318.
168. В.А.Котельников – В кн.: Успехи фотоники. Вып.4, Л.: ЛГУ, 1974, С.34.
169. Чукин Г.Д. – Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема, Москва, 2008, 174 с.
170. Физический энциклопедический словарь. Т.5, М.: Изд. Советская энциклопедия, 1966, С.506
171. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л., Сергиенко С.А., Радченко Е.Д. – Химия и технология топлив и масел, 1985, № 7, С.41
172. Селезнев Ю.Л. – Дисс. ... канд.хим.наук, М., ВНИИ НП, 1990
173. Гунько В.М., Роев Л.М., Чукин Г.Д., Сергиенко С.А. – Ж.структ.химии, 1989, Т.30, № 2, С.49
174. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л., Подлесный В.Н. – Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Сб. научных трудов. Новосибирск, 1990, Изд. СО АН СССР, С.119
175. Чукин Г.Д., Савельев А.Е. – Патент РФ № 2057583, 1996
176. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д. – Тезисы докладов XII Всесоюзного совещания «Применение колебательных спектров к исследованию неорганич. и координац. соединений», Минск, Изд. АН СССР, 1989, С.221
177. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д. – Адсорбенты, носители и катализаторы нефтепереработки, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1990, С.10.
178. Bachelier J. – J.Catal., 1982, V.76, No 2, P.300.
179. Мельников В.Б., Нефедов Б.К., Чукин Г.Д. – Кинетика и катализ, 1985, Т.26, № 3, С.762.
180. Ахвердиев Р.Б., Абад-Заде Х.И., Рустамов М.И., Крылов О.В. – Кинетика и катализ, 1985, Т.26, № 2, С.381.
181. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. – Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976, 230 с.
182. Коган В.М. – Дисс. ... докт.хим.наук, ИОХ РАН, Москва, 2005
183. Сурин С.А., Чукин Г.Д., Сидельковская В.Г. и др. – Кинетика и катализ, 1988, Т.29, № 2, С.443.
184. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. – Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1977, 141 с.

185. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, Т.3, 592 с.
186. Чукин Г.Д. – Оптические спектры в адсорбции и катализе. «Наука», Казахской ССР, Алма-Ата, 1984, С.55
187. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И., Задко И.Н., Попов Е.А. – Кинетика и катализ, 1984, Т.25, № 1, С.178
188. Квашонкин В.И., Михайлов В.И., Агиевский Д.А., Чукин Г.Д., Самгина Т.Ю. – Кинетика и катализ, 1985, Т.26, № 6, С.1451
189. Чукин Г.Д., Сергиенко С.А., Селезнев Ю.Л. и др. – Ж.прикл.спектр., 1987, Т.47, № 3, С.427
190. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И., Сурин С.А., Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л., Сидельковская В.Г. – Сб. «Научные основы приготовления катализаторов», Новосибирск, 1983, С.35
191. Сергиенко С.А., Чукин Г.Д., Гончарова Н.В., Кругликов В.Я. – Химия и технология топлив и масел, 1982, № 2, С.41
192. Сергиенко С.А., Чукин Г.Д. – там же, 1984, № 12, С.22
193. Чукин Г.Д., Сергиенко С.А., Малевич В.И. – Сб. Катализаторы нефтепереработки, носители, цеолиты и адсорбенты, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1986, выпуск 50, С.19
194. Дей К., Селбин Д. – Теоретическая неорганическая химия, М.: «Химия», 1976, 567 с.
195. Чукин Г.Д., Михайлов В.И., Самгина Т.Ю. и др. – Ж.прикл.спектр., 1986, Т.45, № 1, С.75
196. Михайлов В.И., Чукин Г.Д., Самгина Т.Ю., Нефедов Б.К. – Ж.прикл.спектр., 1985, Т.42, № 4, С.668
197. Чукин Г.Д., Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1986, Т.27, № 2, С.502
198. Чукин Г.Д., Сурин С.А., Сидельковская В.Г., Маслова А.А. – Сб. «Катализаторы нефтепереработки, носители, цеолиты и адсорбенты», выпуск 50, ЦНИИТЭНефтехим, 1986, С.36
199. Сурин С.А., Михайлов В.И., Сидельковская В.Г., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1987, Т.28, № 4, С.943
200. Михайлов В.И., Газимзянов Н.Р., Задко И.И., Меламуд В.Э., Сурин С.А., Чукин Г.Д. – Ж.прикл.спектр., 1988, Т.48, № 6, С.994
201. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Алиев.Р.Р., Чукин Г.Д., Туровская Л.В., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1990, Т.31, № 6, С.1414

202. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Чукин Г.Д. и др. – Кинетика и катализ, 1990, Т.31, № 5, С.1264
203. Чукин Г.Д., Мунд С.Л., Талисман Е.Л., Насиров Р.К. – Кинетика и катализ, 1995, Т.36, № 4, С.591
204. Ирисова К.Н., Ермолаев М.В., Смирнов В.К. – Химия и технология топлив и масел, 1977, № 12, С.17
205. Подлесный В.Н., Чукин Г.Д., Задко И.И. – Кинетика и катализ, 1989, Т.30, № 6, С.1504
206. Weigold H. – J.Catalysis, 1983, V.83, P.85
207. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.1, М.: Изд. ИЛ, 1963, 920 с.
208. Талипов Г.Ш., Хасанов Ф.Н., Воробьев В.Н. – Кинетика и катализ, 1978, Т.19, № 4, С.1015
209. Cheng C.P., Schrader G.L. – J.Catalysis, 1979, V.60, P.276
210. Сурин С.А., Нефедов Б.К., Сидельковская В.Г. и др. – Кинетика и катализ, 1982, Т.23, № 3, С.688
211. Сидельковская В.Г. – Дисс. ... канд.хим.наук, ВНИИ НП, Москва, 1988, 189 с.
212. Morales A., Martinez N.P., Laine J.etal. – J.Appl.Catal., 1983,V.6, No 3, P.329
213. Спожакина А.А., Костова Н.Т., Цоловски И.А., Попов Д.М. – Кинетика и катализ, 1982, Т.23, № 2, С.456
214. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И., Павлова Л.И., Чукин Г.Д. и др. – Кинетика и катализ, 1986, Т.27, № 1, С.178
215. Чукин Г.Д., Михайлов В.И., Сурин С.А., Агиевский Д.А. и др. – Кинетика и катализ, 1986, Т.27, № 1, С.186
216. Ландау М.В., Михайлов В.И., Цисун Е.Л., Самгина Т.Ю., Чукин Г.Д. и др. – Кинетика и катализ, 1986, Т.27, № 4, С.931
217. Агиевский Д.А., Павлова Л.И., Квашонкин В.И., Кипнис М.А., Ландау М.В., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1988, Т.29, № 6, С.1452
218. Warran B.E. – Phys.Rev., 1941, V.59, No 9, P.693
219. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.И. – Кристаллография, 1968, Т.13, № 2, С.311
220. Агиевский Д.А., Павлова Л.И., Чукин Г.Д. – Сб. Научные основы приготовления катализаторов, Новосибирск, 1983, С.128
221. Павлова Л.И., Агиевский Д.А., Ландау М.В., Квашонкин В.И., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1988, Т.29, № 6, С.1457
222. Синев Л.И., Соболева Т.Р. – Изв. высш. учеб. заведений. Цветная металлургия, 1975, № 4, С.35
223. Ghali E., Meric C., Deroo D. – J.Appl.Electrochem., 1981, V.1, No 2, P.153

224. Ландау М.В., Агиевский Д.А., Слинкин А.А. и др. – Кинетика и катализ, 1982, Т.23, № 4, С.963
225. Ирисова К.Н., Ермолаев М.В., Смирнов В.К., Салманова Е.И. – Нефтепереработка и нефтехимия, 1978, № 8, С.9
226. Weisser O., Landa S. – Sulphide catalysts, their properties and applications. Pergaman Press, 1973, 506 p.
227. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, Т.2, 494 с.
228. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1987, Т.28, № 6, С.1439
229. Arnoldy P., Van der Heijkant J.A.M., de Bok G.D., Moulijn J.A. – J.Catalysis, 1985, V.92, P.35
230. Scheffer B., de Jonge J.C.M., Arnoldy P., Moulijn J.A. – Bull.Soc.Chim.Belg., 1984, V.93, No 8-9, P.751
231. Некрасов Б.В. – Курс общей химии, М.: Госхимиздат, 1954, 971 с.
232. Физический энциклопедический словарь. М.: Изд. «Советская энциклопедия», 1966, Т.4,5
233. Lauritsen J.V., Bollinger M.V., Laegsgaard E., Jacobsen K.W., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsoe H., Besenbacher E. – J.Catalysis, 2004, V.221, P.510
234. Ландау М.В., Алексеенко Л.Н., Нефедов Б.К., Чукин Г.Д. и др. – Кинетика и катализ, 1986, Т.27, № 2, С.440
235. Ерофеев В.И., Басов В.Г., Вагин А.И., Калечиц И.В. – Кинетика и катализ, 1981, Т.22, № 6, С.1578
236. Подлесный В.Н., Чукин Г.Д., Задко И.И., Мунд С.Л. – Сб. «Новые процессы и продукты нефтепереработки», М., ВНИИОЭНГ, 1989, С.25 (сообщение 1), С.38 (сообщение 2), С.44 (сообщение 3)
237. Чукин Г.Д., Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Квашонкин В.И. – Кинетика и катализ, 1990, Т.31, № 2, С.503
238. Локтев М.И., Слинкин А.А. – Итоги науки и техники. Сер. «Кинетика и катализ», 1980, Т.7, С.3-57
239. Зайнуллин Х.Н., Танатаров М.А., Фасхутдинов Р.А. – Изв. вузов. Сер. «Нефть и газ», 1983, № 3, С.35; 1982, № 10, С.41
240. Ландау М.В., Алексеенко Л.Н., Нефедов Б.К., Кипнис М.А., Агиевский Д.А., Чукин Г.Д., Сергиенко С.А., Квашонкин В.И. – Кинетика и катализ, 1984, Т.25, № 4, С.934
241. Чукин Г.Д., Сидельковская В.Г., Сурин С.А. и др. – Кинетика и катализ, 1991, Т.32, № 5, С.1261
242. Сидельковская В.Г., Чукин Г.Д., Сурин С.А., Бернадюк С.З. – Кинетика и катализ, 1990, Т.31, № 3, С.746

243. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Чукин Г.Д. – Ж.физ.химии, 1990, Т.64, № 5, С.1369
244. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Чукин Г.Д. и др. – Кинетика и катализ, 1988, Т.29, № 2, С.448
245. Гуллыев Ч., Чукин Г.Д. – Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела (тезисы докладов пятого всесоюзного совещания), Черноголовка, 1990, С.64
246. Чукин Г.Д., Алиев Р.Р., Сидельковская В.Г. – Химия и технология топлив и масел, 1991, № 3, С.21
247. Сурин С.А., Василенко Л.В., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К. – Кинетика и катализ, 1985, Т.26, № 3, С.753
248. Гуллыев Ч., Сурин С.А., Чукин Г.Д. – Ж.физ.химии, 1990, Т.64, № 1, С.72
249. Высоцкий А.В., Псавко Б.Р., Лобза Г.В., Ченец В.В., Чукин Г.Д. – Кинетика и катализ, 1991, Т.32, № 3, С.701
250. Высоцкий А.В., Чукин Г.Д., Коновальчиков Л.Д. – Кинетика и катализ, 1993, Т.34, № 1, С.112
251. Высоцкий А.В., Чукин Г.Д. – Нефтехимия, 1992, Т.32, № 1, С.49
252. Высоцкий А.В., Полинина Е.В., Яскина В.А., Ким Ен Хва, Чукин Г.Д. – Кинетика и катализ, 1991, Т.32, № 1, С.238
253. Раковский А.В. Введение в физическую химию. ОНТИ, Главная редакция хим.лит., М, 1938, 677 с.
254. Beeck O – Disc. Faraday Soc., 1950, V.S, P. 118.
255. Pauling L. Proc. Nat. Acad. Sci, 1932, V.18.P.293.
256. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946, 588 с.
257. Физер Л, Физер М. Органическая химия Т.1. М.: Химия, 1969, 688 с.
258. Чукин Г.Д., Нефёдов Б.К. – Химия твёрдого топлива, 2009, № 6, с. 72.

Научное издание

Геннадий Дмитриевич Чукин
«Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций»

Все права защищены. Никакая часть данного издания не может быть воспроизведена в любой форме или любыми средствами, электронными и механическими, включая фотографирование, ксерокопирование и иные средства копирования или сохранения информации, без письменного разрешения автора.

Заверено натариусом г. Москвы - Мокробородовой Е.Г.
21 апреля 2010 г.