

VLIV KALCINAČNÍ TEPLoty NA VLASTNOSTI OXIDU HLINITÉHO JAKO NOSIČE KATALYZÁTORŮ

Tomáš Hlinčík, Veronika Šnajdrová, Veronika Kyselová

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: tomas.hlincik@vscht.cz

Oxid hlinitý se v průmyslové praxi běžně používá jako nosič katalyzátorů a je vyráběn z boehmitu. Tento minerál se transformuje v závislosti na teplotě kalcinace na různé krystalické modifikace, které mají odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti. Z tohoto důvodu byly při různých teplotách kalcinace zjišťovány následující parametry: délka, šířka, tvrdost materiálu, dále specifický povrch a celkový objem pórů. Podle výsledků je patrné, že se zvyšující se teplotou kalcinace docházelo k výrazným změnám, které mohou být důležité při použití materiálu jako nosiče katalyzátorů, např. při přípravě katalyzátorů nebo při návrhu katalytických reaktorů. Právě pro přípravu katalyzátorů je důležitý parametr specifický povrch, který klesá v oblasti teplot 450–800 °C, proto je vhodné zvolit teplotu 600 °C, kdy se specifický povrch pohybuje nad 200 m²·g⁻¹. Dále byl sledován i vliv kalcinační teploty na strukturální přechody boehmitu. Z výsledků bylo zjištěno, že jako nosič katalyzátorů má nejvhodnější vlastnosti γ -Al₂O₃ v oblasti teplot 450–800 °C.

Klíčová slova: alumina; katalyzátor; boehmite

Došlo 08. 10. 2020, přijato 30. 11. 2020

1. Úvod

Oxid hlinitý je jedním z nejnámějších keramických materiálů jak pro své různé aplikace, tak i pro své fyzikální vlastnosti. Používá se například při výrobě elektronických zařízení, jako ochranná bariéra proti korozi na slitinách tvořící oxid hlinitý, jako alternativa chirurgického materiálu pro implantáty nebo jako nosič katalyzátorů [1–4].

Důležitou součástí katalyzátoru je nosič, na který se nanáší aktivní (katalytická) látka. Jednou z důležitých vlastností nosiče je jeho tvrdost. Pokud by jeho tvrdost nebyla dostatečná, mohlo by v průběhu katalytické reakce dojít k mechanickému poškození katalyzátoru, a tedy k jeho deaktivaci, v případě fluidních reaktorů k jeho úletu. Významnými parametry pro nosič jsou hodnoty specifického povrchu, objemu a distribuce pórů, zejména jejich změny při vyšších teplotách předurčují omezení použitelnosti katalyzátoru. Dalším důležitým parametrem, který může ovlivňovat průběh katalytické reakce při použití v průmyslovém měřítku, je změna jeho velikosti, která má následně vliv na prostorové rychlosti uvnitř katalytického reaktoru [5, 6]. Identifikace změny strukturální modifikace nosiče poskytuje informaci o krystalických fázích, ve kterých se nosič nachází [7].

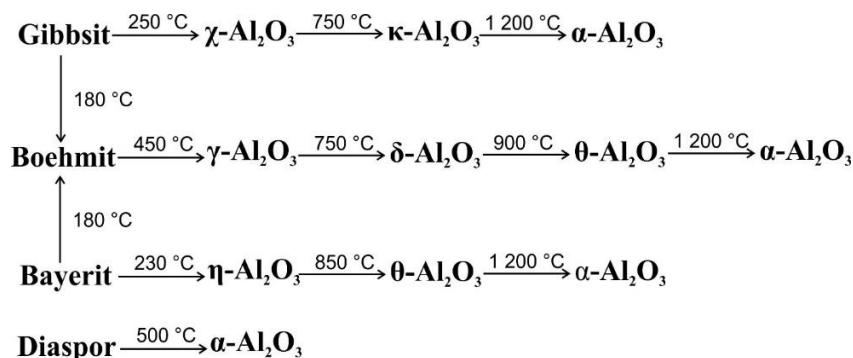
Dalším parametrem při výběru vhodného nosiče je, aby měl dostatečně vysokou teplotu tání a Tammanovu teplotu, proto se při katalytických dějích využívají nejčastěji žárovzdorné materiály. Tammanova teplota je teplota, při které je dosaženo dostatečné energie, aby se mohly částice pevného materiálu dostatečně pohybovat a reagovat. V tabulce 1 jsou vypsány nejčastěji používané nosiče pro katalytické reakce [8, 9].

Tab. 1 Bod tání a Tammanova teplota vybraných nosičů [8]

Tab. 1 Melting point and Tamman temperature for selected supports [8]

Nosič	Bod tání (K)	Tammanova teplota (K)
γ -Al ₂ O ₃	2 318	1 159
SiO ₂	1 973	987
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1 818	909
TiO ₂	2 128	1 064
ZrO ₂	2 988	1 497
CeO ₂	2 873	1 434

Při katalytických reakcích se nejčastěji používá γ -Al₂O₃, připravený z přírodního bauxitu tzv. Bayerovým procesem. Bauxit je směs gibbsitu (γ -Al(OH)₃), boehmitu (γ -AlO(OH)) a diasporu (α -AlO(OH)) se stopovým množstvím nečistot (SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂) [10, 11]. Během Bayerova procesu přechází oxid hlinitý do 6 metastabilních a 1 termodynamicky stabilní modifikace. Na obrázku 1 je zobrazeno schéma tranzitních přechodů oxidu hlinitého. Oxid hlinitý existuje v mnoha metastabilních polymorfech s výjimkou termodynamicky stabilní α -Al₂O₃ (korund) [12]. Metastabilní struktury Al₂O₃ lze rozdělit do dvou hlavních kategorií: kubické fcc (face-centered cubic) nebo hexagonální hcp (hexagonal close-packed) uspořádání kyslíkových aniontů. [13, 14]. Struktury Al₂O₃ založené na fcc zahrnují γ , η (kubické), θ (monoklinické) a δ (tetragonální nebo ortorombické), zatímco struktury Al₂O₃ založené na hcp zahrnují α (trigonální), κ (ortorombické) a χ (hexagonální) fáze [15].



Obr. 1 Schéma tranzitních přechodů oxidu hlinitého [16, 17]

Fig. 1. Scheme of transit alumina transformations [16, 17]

2. Experimentální část

2.1. Příprava vzorků

Pro výrobu nosiče byl zvolen boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$, který měl tvar peletek o rozměrech 6 x 4 mm. Boehmit byl vypalován v muflové peci. Teplotní gradient kalcinačního procesu byl $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Tímto postupem bylo připraveno 12 vzorků s teplotním intervalem $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do teploty $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z každého vzorku bylo odebráno 20 peletek, které byly následně analyzovány v závislosti na použité kalcinační teplotě.

2.2. Měření fyzikálně-chemických vlastností

U vybraných pelet byly sledovány následující parametry: délka, šířka, hmotnost, tvrdost materiálu, specifický povrch, celkový objem, distribuce pórů a strukturální modifikace.

Délka a šířka pelet byla měřena na posuvném měřítku s přesností měření na $0,01\text{ mm}$. Hmotnost byla měřena na analytických vahách s přesností měření na $0,001\text{ mg}$. Mechanická pevnost materiálu byla měřena přístrojem od firmy Am us Kahl. Vzorek byl vložen mezi dvě tyče a zvýšením statického tlaku působícího pomocí pružiny byla stanovena síla potřebná k jejímu prasknutí. Specifický povrch, celkový objem pórů a jejich distribuce byly stanoveny pomocí analyzátoru Coulter SA3100. Tento přístroj slouží ke stanovení porézní struktury materiálu a pracuje na principu fyzikální adsorpce dusíku z plynné fáze při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Před měřením byly vzorky materiálu vysušeny při teplotě $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté odplyněny při teplotě $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vysokého vakua po dobu 240 min. Po odplynění byl vzorek opět zvážen pro zjištění úbytku hmotnosti a váženka se vzorkem byla následně umístěna do měřicího portu přístroje a ponořena do kapalného dusíku. V přístroji byl vzorek znovu evakuován za sníženého tlaku. Poté byly ke vzorku po krocích připouštěny přesně odměřené objemy plynného dusíku z dávkovacího zařízení. Po každém kroku byl měřen

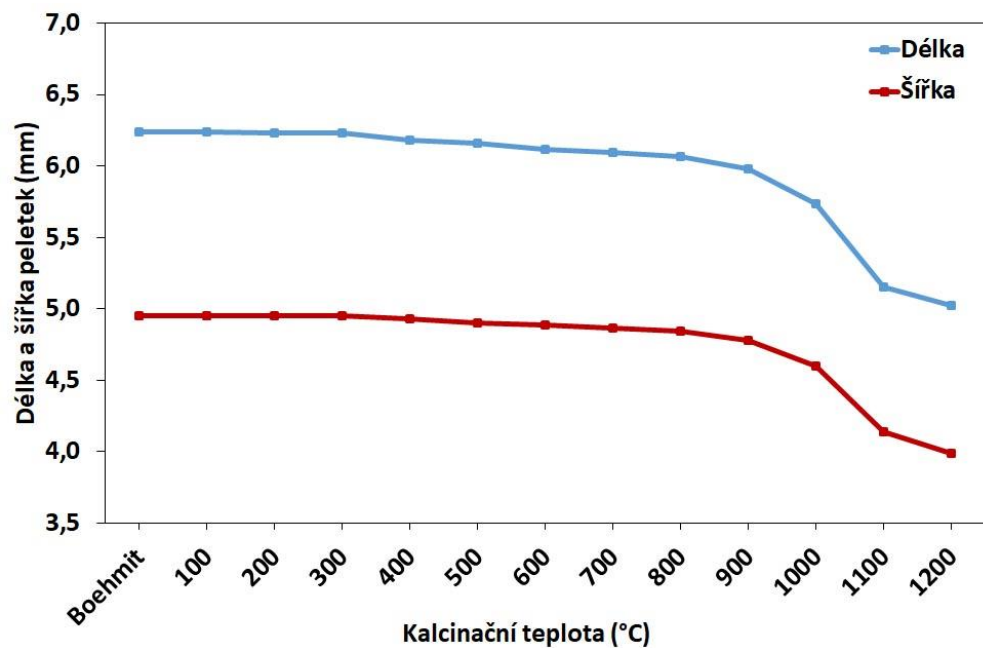
rovnovážný tlak a z něj poté vypočteno adsorbovaného množství dusíku. Tímto postupem byla nejdříve proměřena adsorpční izoterma dusíku při teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (jeho teplota varu) a poté za stejných podmínek proměřena desorpční izoterma. Z adsorbovaného množství dusíku byl stanoven celkový objem pórů vzorku. Pro měření adsorpčních izoterem BET (Brunauer, Emmet a Teller) byl použit model BJH (Barett, Joynar a Halenda).

Měření strukturálních modifikací vzorků byla prováděna pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD). Data byla naměřena při pokojové teplotě na θ - θ práškovém difraktometru X'Pert³ Powder od firmy PANanalytical v Bragg-Brentanově parafokující geometrii s použitím vlnové délky CuK_α záření ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$, $U = 40\text{ kV}$, $I = 30\text{ mA}$). Data byla naskenována pomocí ultrarychlého 1D detector PIXCEL v úhlovém rozsahu $5\text{--}90^\circ (2\theta)$ s krokem měření $0,001^\circ (2\theta)$.

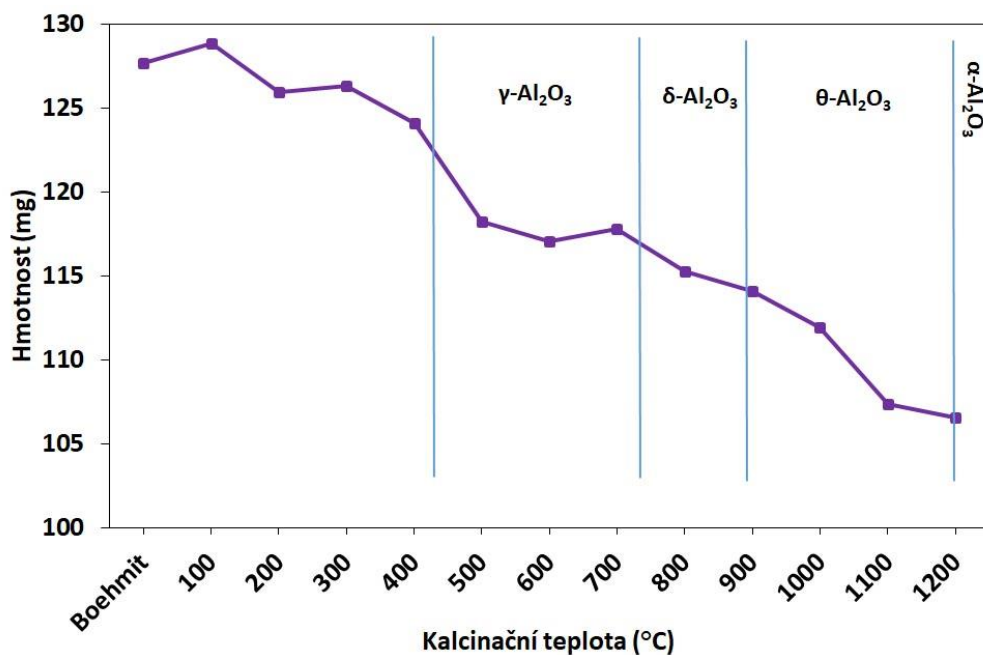
3. Výsledky a diskuze

Závislost délky a šířky peletek na kalcinační teplotě je znázorněn na obrázku 2. Změny délky a šířky vznikají v důsledku slinovacích procesů a nevratných fázových přeměn. Při zahřívání materiálu dochází k teplotní deformaci materiálu a tedy ke změně jeho rozměrů [18]. Změna rozměrů nosiče v závislosti na teplotě je důležitý parametr při posuzování odolnosti nosiče katalyzátoru proti náhlým změnám teploty a pro posuzování změny prostorové rychlosti v reaktoru při průběhu katalytické reakce [19].

Závislost hmotnosti vzorků na kalcinační teplotě je znázorněna na obrázku 3. Tuto změnu výrazně ovlivňuje změna jejich specifického povrchu a velikost pórů, protože s rostoucí teplotou dochází ke snižování vnitřního povrchu vzorku. Na obrázku 3 jsou znázorněny jednotlivé tranzitní přechody, u kterých je viditelný výrazný pokles hmotnosti, tento výsledek koresponduje se změnou specifického povrchu, viz obrázek 5.



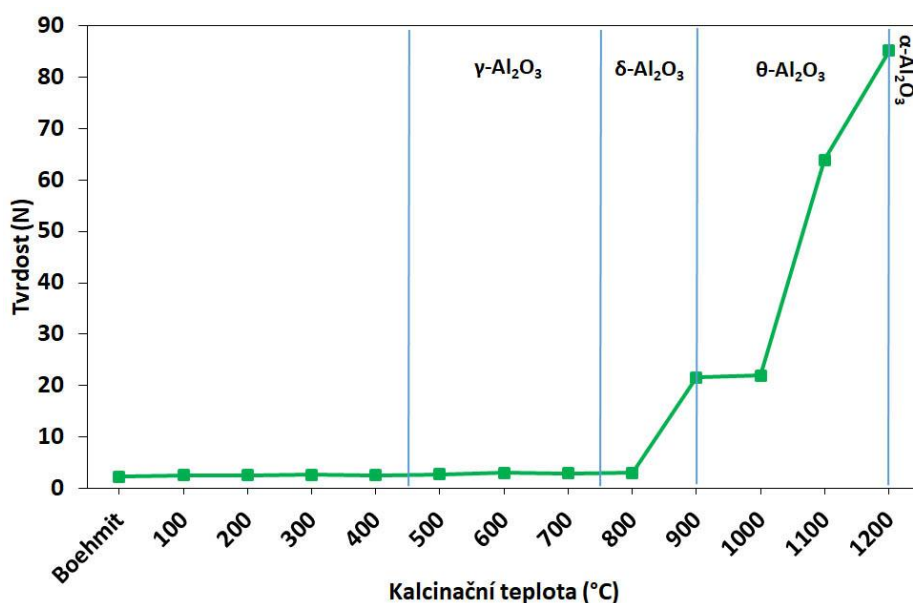
Obr. 2. Závislost délky a šířky pelettek na kalcinační teplotě
Fig. 2 Dependence of the length and width on the calcination temperature



Obr. 3 Závislost hmotnosti pelettek na kalcinační teplotě
Fig. 3 Dependence of the weight on the calcination temperature

Tvrdomost materiálu byla testována postupným bodovým zatěžováním tlakem, přičemž byla zaznamenávána síla, při které dojde k destrukci materiálu. Na obrázku 4 je znázorněna závislost mechanické pevnosti materiálu

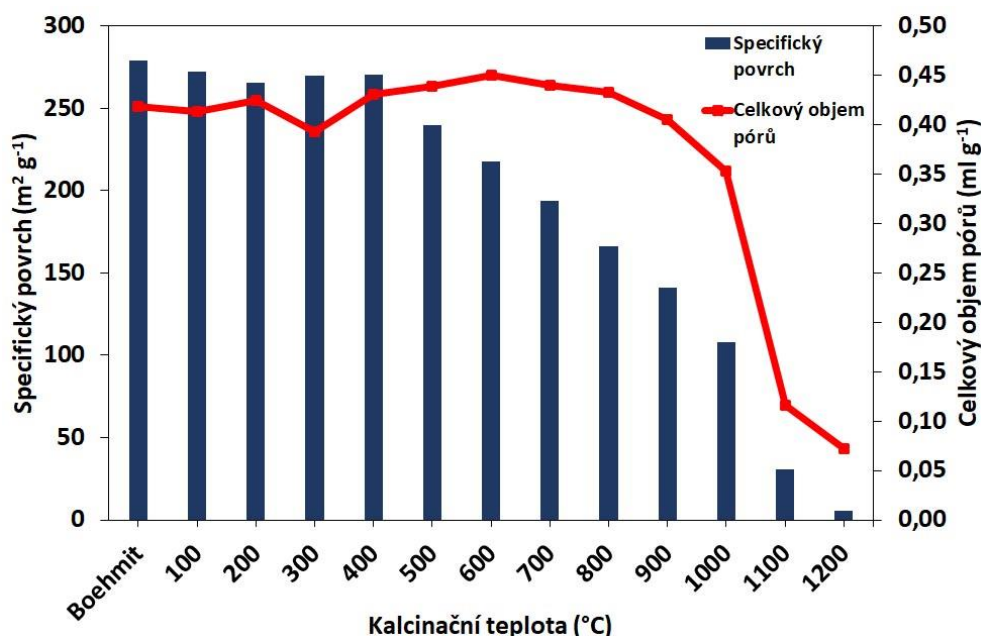
na kalcinační teplotě u jednotlivých vzorků. Je patrné, že se zvyšující se kalcinační teplotou a změnou krystalické modifikace boehmitu narůstá tvrdost materiálu.



Obr. 4 Závislost tvrdosti materiálu na kalcinační teplotě
Fig. 4 Dependence of the material hardness on the calcination temperature

Specifický povrch, objem pórů a jejich distribuce byla měřena pomocí izoterem kapalného dusíku. Na obrázku 5 je znázorněna závislost specifického povrchu a celkového objemu pórů vzorků na kalcinační teplotě. Tranzitní přechod γ - Al_2O_3 se pohybuje v rozmezí 450–750 °C. Z obrázku 5 je patrné, že nejvhodnější kalcinační

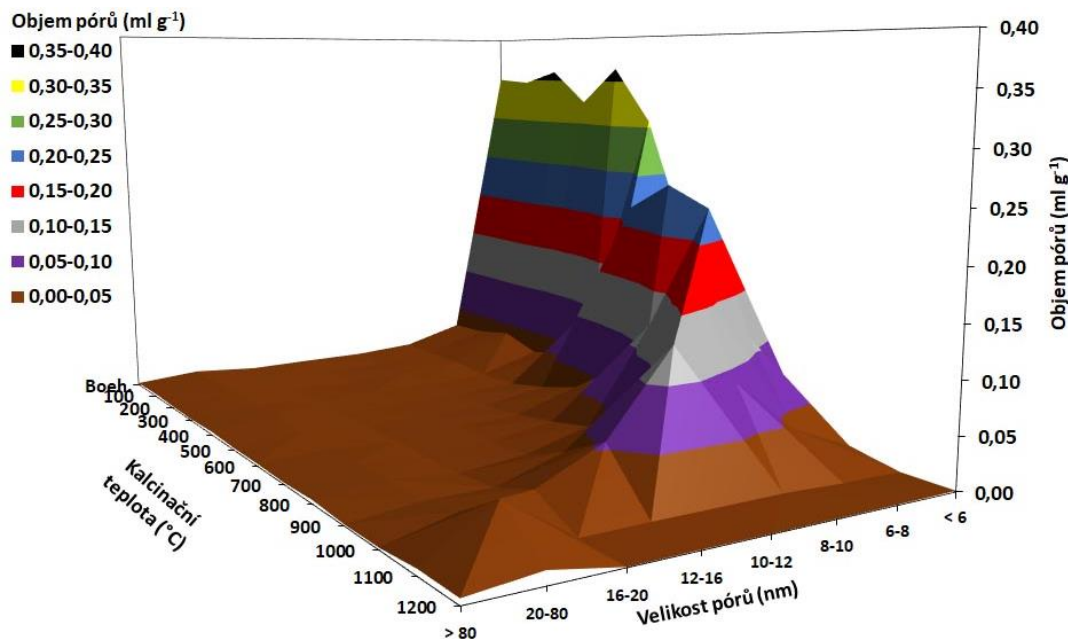
teplota je 500 °C, jelikož je u této teploty dosaženo nejvyššího specifického povrchu, tedy $239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Při této teplotě již také dochází k plnému přechodu z boehmitu na γ - Al_2O_3 . Dále z obrázku vyplývá, že s rostoucí kalcinační teplotou dochází k výraznému snížení celkového objemu pórů, zvláště v případě θ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 .



Obr. 5 Závislost specifického povrchu a celkového objemu pórů na kalcinační teplotě
Fig. 5 Dependence of the specific surface area and total pore volume on the calcination temperature

Z obrázku 6 vyplývá výrazný vliv kalcinační teploty na distribuci pórů, tedy s nárůstem teploty dochází k poklesu mikro a části mesopórů (do přibližně 16

nm). Naopak při teplotách nad 1 000°C dochází k mírnému nárůstu mesopórů nad 16 nm a makropórů.

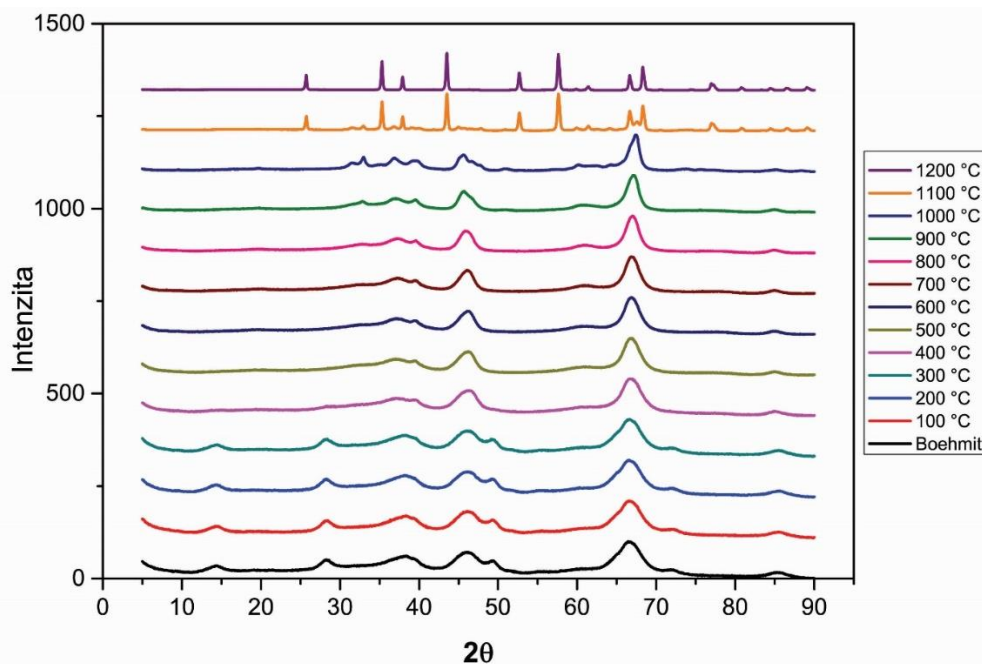


Obr. 6 Vliv distribuce pórů na kalcinační teplotě

Fig. 6 Dependence of pore size distribution on the calcination temperature

Závislost strukturální modifikace vzorků je zobrazena na obrázku 7. Z obrázku 7 jsou pro jednotlivé kalcinační teploty charakteristické píky pro krystalickou fázi boehmitu v 14,2°; 28,2° a 49°. Další píky této krystalické fáze se nacházejí v 39,6°; 49,3°; 66,5°; 71,9° a 85,4°. Při teplotách nad 400 °C se ve vzorcích začínají objevovat píky, které jsou charakteristické pro γ - Al_2O_3 , zvláště v 45,5° a 66,8°. Tyto píky se vyskytují ve vzorcích až do teploty 1 100 °C. Mezi teplotami od 700 °C do 900 °C se

v grafu objevují zejména píky v 33,0°; 45,5°; 46,6° a 67,2°, které odpovídají fázi δ - Al_2O_3 . Při teplotě 1 000 °C již dochází k vytvoření fáze θ - Al_2O_3 . V případě vzorků, které byly kalcinovány při vyšší teplotě, jsou píky ostřejší, to ukazuje na větší velikost krystalů a lepší krystalinitu. Při teplotách nad 1 000 °C dochází k postupné transformaci na α - Al_2O_3 . Pro tuto fázi jsou charakteristické píky zejména v 25,7°; 35,3°; 43,5°; 52,7°; 57,6° a 68,3°.



Obr. 7 Vliv strukturální modifikace peletků na kalcinační teplotě

Fig. 7 Dependence of structural modification of samples on the calcination temperature

4. Závěr

Pro experimenty bylo připraveno 12 vzorků boehmitu s různými teplotami výpalu, konkrétně se jednalo o přírodní boehmit a boehmit kalcinovaný v teplotním intervalu 100–1200 °C. U vzorků byly testovány jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, jako jsou délka, šířka, hmotnost a tvrdost materiálu. S rostoucí teplotou docházelo ke zmenšení vzorků zejména při teplotách nad 1 000 °C. Markantnější byla změna hmotnosti, přičemž při ohřevu došlo ke zmenšení hmotnosti o přibližně 20 %. Naopak tvrdost vzorků s rostoucí teplotou rostla významněji od fáze δ -Al₂O₃. Specifický povrch a celkový objem pórů s rostoucí teplotou klesal v důsledku sintrace povrchu vzorků a také v důsledku změny distribuce pórů. Studium strukturální modifikace vzorku v závislosti na teplotě prokázala korelaci mezi teplotou kalcinace a fázovými přechody Al₂O₃.

Na základě těchto výsledků je pro použití v katalytických procesech jako nosič katalyzátorů nejvhodnější modifikace γ -Al₂O₃. Tato modifikace se nachází mezi teplotami 450–800 °C. Vykazuje minimální změnu v rozměrech, které mohou mít vliv na prostorové rychlosti uvnitř katalytického lože a zároveň minimální změnu ve své hmotnosti. V případě specifického povrchu má γ -Al₂O₃ vysoký specifický povrch (nad 200 m²·g⁻¹) zejména při teplotách do 600 °C. Nad touto teplotou dochází k dalšímu snižování specifického povrchu, který může mít vliv na množství naneseného aktivního kovu katalyzátoru na povrch.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TH02020767 Methanizace oxidu uhličitého v bioplynu). Autoři příspěvku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

Literatura

- Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tétot R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 2009, 182 (5), 1171-1176. doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.006
- Huestis P.L., Graham T.R., Mergelsberg S.T., Laverne J.A. Identification of Radiolytically-Active Thermal Transition Phases in Boehmite. *Thermochimica Acta*, 2020, 178611, 689. doi: 10.1016/j.tca.2020.178611
- Igram-Jones V.J., Slade R.C.T., Davies T.W., Southern J.C., Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. *Journal of Materials Chemistry* 1996, 6 (1), 73-79. doi: 10.1039/jm9960600073
- Alex T.C., Kumar R., Roy S.K., Mehrotra S.P. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite. *Powder Technology* 2011, 208 (1), 128-136. doi: 10.1016/j.powtec.2010.12.010
- Bi Y., Xu H., Li W., Goldbach A. (2009): Water-gas shift reaction in a Pd membrane reactor over Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34 (7), 2965-2971. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.046
- Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A. A. Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology* 2011, 92 (5), 1136-1143. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.010
- Grunwaldt J.-D., Clausen B.S. Combining XRD and EXAFS with on-Line Catalytic Studies for in situ Characterization of Catalysts. *Topics in Catalysis* 2002, 18, 37-43. doi: 10.1023/A:1013838428305
- Ross J.R.H. Heterogenous Catalysis: Fundamentals and applications. Amsterdam: Elsevier. 2012.
- Richardson J.T. Principles of Catalyst Development. Houston: Springer Science+Business Media, 1989.
- Xu B., Smith P. Dehydration kinetics of boehmite in the temperature range 723–873 K. *Thermochimica Acta* 2012, 531, 46-53. doi: 10.1016/j.tca.2011.12.025
- Whittington B., Ilievski D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. *Chemical Engineering Journal* 2004, 98 (1-2), 89-97. doi: 10.1016/S1385-8947(03)00207-9
- Digne M., Sautet P., Razbaud P., Toulhoat H., Artacho E. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106 (20), 5155-5162. doi: 10.1021/jp014182a
- Trueba, M. and Trasatti, S.P. Gamma-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005, 3393-3403. doi: 10.1002/ejic.200500348
- Werfers, K., Misra, C. Alcoa Technical Paper No. 19. Alcoa Laboratories: Alcoa, 1987.
- Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 1998, 81 (8), 1995-2012. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
- Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J. F. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2017, 56 (2), 47-54. doi: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001
- Šnajdrová V., Hlinčík T., Jílková L., Vrbová V., Ciahotný K. Syntéza katalyzátorů pro methanizační reakci. *Paliva* 2017, 4 (99), 99-104. doi: 10.35933/paliva.2017.04.01

18. Kutzendörf J., Tomšů F. Žárovzdorné materiály I, Silikátová společnost ČR: Praha, 2008.
19. Xu W., Yu Y., Zhang Ch., He H. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst. *Catalysis Communications* 2008, 9 (6), 1453-1457. doi: 10.1016/j.catcom.2007.12.012

Summary

Influence of the Calcination Temperature on the properties of The Alumina as Catalyst Support for Catalysis

Tomáš Hlinčík, Veronika Šnajdrová, Veronika Kyselová

Alumina is commonly used in industrial practice as a catalyst support and it is made from boehmite. Depending on the calcination temperature, this mineral is transformed into various crystalline modifications which have different physical and chemical properties. For this reason, the following parameters were determined at different calcination temperatures: length, width, material hardness, specific surface area and total pore volume. The results show that with increasing calcination temperature there have been significant changes which may be important when using the material as a catalyst support, e.g. in the preparation of catalysts or in the design of catalytic reactors. The specific surface area, which decreases in the temperature range 450–800 °C, is an important parameter for the preparation of catalysts, so it is appropriate to choose a temperature of 600 °C, when the specific surface area is above 200 m²·g⁻¹. The effect of calcination temperature on the structural transitions of boehmite was also monitored. The results showed that γ -Al₂O₃ has the most suitable properties as a catalyst support in the temperature range 450–800 °C.