



(51) МПК  
*B01J 32/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 23/10* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01J 32/00* (2006.01); *B82Y 40/00* (2006.01); *B01J 21/04* (2006.01); *B01J 21/06* (2006.01); *B01J 23/10* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2018107498, 28.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.02.2018

Дата регистрации:  
27.08.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.02.2018

(45) Опубликовано: 27.08.2018 Бюл. № 24

Адрес для переписки:  
197227, Санкт-Петербург, а/я 405, Воропаю  
Сергею Александровичу

(72) Автор(ы):

Морозова Людмила Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового  
Красного Знамени Институт химии  
силикатов им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук (ИХС РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2629667 C1, 31.08.2017. RU  
2614322 C1, 24.03.2017. RU 2600400 C1,  
20.10.2016. CN 106698511 A, 24.05.2017.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области синтеза дисперсных мезопористых материалов на основе в системе  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  для носителей катализаторов, заявленный способ реализуют в два этапа, при этом на первом этапе в процессе совместного осаждения гидроксидов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  получают три порции гелеобразных осадков, а соосаждение проводят из 0.1M растворов азотнокислых солей циркония и иттрия, взятых в соотношении, необходимом для получения итогового состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$ , при этом в качестве осадителя используют одномолярный водный раствор гидроксида аммония, затем на втором этапе свежеприготовленные осадки состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$  смешивают в заданном стехиометрическом соотношении с насыщенными водными растворами бемита, изопропилата алюминия и нитрата алюминия для получения конечного продукта состава 70 мас. %  $Al_2O_3$  - 30

мас. %  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , в результате чего образуют суспензии, которые интенсивно перемешивают многолопастной мешалкой в течение 10-20 мин, а затем подвергают замораживанию при температуре от минус 20°C до минус 30°C в течение суток, сублимационной сушке при температуре 25°C и давлении 20 Па в течение 5 часов, после чего полученный порошок подвергают конечной термической обработке при температуре 700-730°C, процесс формирования кристаллической фазы твердого раствора  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$  начинается уже на стадии соосаждения гидроксидов циркония и иттрия. На втором этапе в результате криохимической обработки суспензий происходит частичное испарение водной составляющей, приводящее к уменьшению количества контактов между частицами дисперсной фазы, что позволяет избежать образования крупных агломератов и получить в дальнейшем материалы с высокой удельной поверхностью. 6 ил., 3 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 32/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 23/10* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 32/00* (2006.01); *B82Y 40/00* (2006.01); *B01J 21/04* (2006.01); *B01J 21/06* (2006.01); *B01J 23/10* (2006.01)

(21)(22) Application: **2018107498, 28.02.2018**(24) Effective date for property rights:  
**28.02.2018**Registration date:  
**27.08.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **28.02.2018**(45) Date of publication: **27.08.2018** Bull. № 24

Mail address:

**197227, Sankt-Peterburg, a/ya 405, Voropayu  
Sergeyu Aleksandrovichu**

(72) Inventor(s):

**Morozova Lyudmila Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo  
Krasnogo Znameni Institut khimii silikatov im.  
I.V. Grebenshchikova Rossijskoj akademii nauk  
(IKHS RAN) (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING DISPERSED MESOPOROUS POWDERS BASED ON ALUMINUM OXIDE FOR CATALYST CARRIERS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to synthesis of dispersed mesoporous materials in the system  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  for catalyst carriers, the claimed method is realized in two stages, wherein in the first stage in the process of coprecipitation of hydroxides in the  $ZrO_2-Y_2O_3$  system three portions of gelatinous precipitation are obtained, and coprecipitation is carried out from 0.1 M solutions of nitric acid salts of zirconium and yttrium, taken in the ratio necessary to obtain a final composition of  $ZrO_2$  (3 mol%  $Y_2O_3$ ), wherein a single-molar aqueous solution of ammonium hydroxide is used as a precipitant, then, at the second stage, freshly prepared precipitates of  $ZrO_2$  (3 mol%  $Y_2O_3$ ) are mixed in a predetermined stoichiometric ratio with saturated aqueous solutions of boehmite, aluminum isopropylate and aluminum nitrate to obtain a final product of 70 wt. %  $Al_2O_3$  – 30 wt. %  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , as a result,

suspensions vigorously mixed with a multi-bladed stirrer for 10–20 minutes are formed, and then they are subjected to freezing at a temperature of minus 20 °C to minus 30 °C for a day, freeze drying at a temperature of 25 °C and a pressure of 20 Pa for 5 hours, after which the resultant powder is subjected to a final heat treatment at a temperature of 700–730 °C, process of formation of the crystalline phase of solid solution  $ZrO_2(3 \text{ mol\% } Y_2O_3)$  begins at the stage of coprecipitation of zirconium and yttrium hydroxides. At the second stage, as a result of the cryochemical treatment of the suspensions, a partial evaporation of the aqueous component occurs, leading to a decrease in the number of contacts between the particles of the dispersed phase.

EFFECT: avoiding the formation of large agglomerates and the further production of materials with a high specific surface area.

1 cl, 6 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к области синтеза дисперсных мезопористых материалов на основе в системе  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  для носителей катализаторов. Решаемая изобретением проблема заключается в следующем.

5 Парциальное окисление одного из главных компонентов природного газа, метана, в синтез-газ (смесь  $H_2$  и  $CO$ ) привлекает все большее внимание исследователей, так как природный газ является основным источником энергетического сырья, в связи с чем исследования по созданию каталитических систем, способных селективно окислять метан являются очень актуальными. Данные, полученные авторами работы [1],  
10 указывают на возможность снижения температуры каталитической конверсии метана за счет применения носителей катализаторов на основе оксидных систем, поэтому одним из приоритетных направлений в современном материаловедении является получение оксидных нано-дисперсных порошков для создания эффективных носителей катализаторов. Основные требования, предъявляемые к носителям активной фазы в каталитических процессах - химическая инертность, термическая и фазовая стабильность,  
15 высокой удельной поверхностью ( $> 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), мезопористая структура с объемом пор более  $0.15 \text{ см}^3/\text{г}$ . Как правило, в качестве носителей катализаторов при конверсии метана в синтез-газ используется платина и палладий, нанесенные на  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  [2-5], однако, такие катализаторы имеют высокую стоимость и малую термическую стабильность,  
20 что неизменно ведет к поиску более выгодных систем, поэтому в последнее десятилетие все чаще основным компонентом каталитических систем метана в синтез-газ являются металлы VIII группы (Fe, Co, Ni) [6].

Наибольший интерес для катализа представляют метастабильные нанодисперсные фазы:  $\gamma-Al_2O_3$  [7, 8] и частично стабилизированный диоксид циркония ( $t-ZrO_2$ ) [9],  
25 которые благодаря развитой внутренней пористости, облегчают диффузию реагентов и продуктов реакций к каталитическим активным центрам и от них. Это обстоятельство может быть очень важным в случае каталитических реакций, лимитированных диффузией реагентов, то есть в процессах, идущих с очень большой скоростью. В настоящее время в качестве перспективного компонента для катализаторов рассматривается система  
30  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ , нанокompозиты на ее основе позволяют обеспечить термическую стабильность фазовой и пористой структуры как носителя, так и непосредственно катализатора. Твердый раствор на основе диоксида циркония -  $ZrO_2(Y_2O_3)$  является упрочняющей фазой для алюмооксидной матрицы, а также тормозит фазовый переход  
35  $\gamma-Al_2O_3$  в другие модификации оксида алюминия ( $\theta-Al_2O_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$ ), сохраняя при этом высокую дисперсность системы  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ . В свою очередь  $Al_2O_3$  блокирует рост кристаллитов фазы  $t-ZrO_2$ , что понижает вероятность зародышеобразования моноклинной фазы ( $m-ZrO_2$ ) при термической обработке материала [10], а также,  
40 благодаря наличию на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  кислотных и основных центров реально расширить возможности модифицирования и нанесения каталитически активных компонентов [3].

Важным звеном в создании носителей катализаторов является технологический аспект, связанный с поиском оптимальных методов синтеза, которые позволят влиять  
45 на формирование фаз и их структурные особенности, дисперсность и пористость порошков-прекурсоров, что в дальнейшем облегчит создание базового компонента с заданными свойствами для каталитических систем. Наиболее востребованный метод получения многокомпонентных оксидных систем - совместное осаждение гидроксидов.

Данный метод обеспечивает композиционную гомогенность и достаточно высокую удельную поверхность синтезируемого продукта, не требуя при этом специального оборудования и дорогостоящих реактивов. Однако, использование метода совместного осаждения для получения дисперсных композиций на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

5 может быть не слишком эффективным. Во-первых, величина рН-осаждения гидроксида алюминия лежит в очень узком интервале - от 9.2 до 9.4, и при больших значениях рН начинается процесс растворения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , что может привести к нарушению заданного соотношения оксидов [11, 12]. Во-вторых, при термическом разложении продукта соосаждения в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  очень вероятно образование соединения  
10 алюмоиттриевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [13] и в этом случае количества  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , стабилизирующего диоксид циркония в тетрагональной модификации будет недостаточно для образования фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Поэтому необходимо тщательно подбирать условия для проведения синтеза порошков-прекурсоров в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

15 Из источников патентной информации известен способ получения мезопористых ксерогелей и нанопорошков в системе  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$  для носителей катализаторов при конверсии метана в синтез-газ, включающий приготовление ксерогеля, характеризуется тем, что в качестве исходных реагентов используют 0.05-0.15М водные  
20 растворы солей  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые совместно осаждают водным раствором аммиака 0.05-0,15М, при этом при совместном осаждении гидроксидов в реакторе поддерживают постоянное значение рН в интервале 9,15-9,45 с помощью раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , после чего соосажденные гидроксиды высушивают и подвергают криохимической обработке при температуре от -20 до -30°C в течение  
25 суток, а затем полученные ксерогели термообработывают при температуре 500-650°C до получения метастабильного тетрагонального твердого раствора на основе  $\text{ZrO}_2$ .

Технический результат, достигаемый при реализации заявленной совокупности существенных признаков, заключается в обеспечении при осаждении пространственной удаленности друг от друга центров зародышеобразования гидроксидов и замедлению  
30 их роста, а, следовательно, и образованию крупных агломератов, а криохимическая обработка осадков приводит к удалению большей части водной составляющей (адсорбционные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и структурно связанная вода в виде  $\text{OH}^-$ -групп), что способствует формированию поровой структуры ксерогелей.

35 Данное техническое решение принято в качестве прототипа заявленного способа.

Недостатком прототипа, не позволяющим достичь задачи изобретения, является использование одновременного осаждения гидроксидов циркония, иттрия и алюминия в системе  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , это может привести образованию фазы алюмоиттриевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) при совместном осаждении гидроксидов в системе 70 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30  
40 мас. %  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . В результате чего количества  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , стабилизирующего диоксид циркония в тетрагональной модификации, будет недостаточно для формирования именно фазы  $t\text{-ZrO}_2$ , что вызовет нарушение заданного химического состава и свойств конечного продукта.

45 Задача изобретения - разработка технологии жидкофазного синтеза наноконпозиций в системе 70 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30 мас. %  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  с обеспечением необходимой дисперсность и пористости ксерогелей и порошков.

Сущность изобретения заключается в следующей совокупности существенных

признаков.

Способ получения дисперсных мезопористых материалов на основе оксида алюминия для носителей катализаторов, включающий совместное осаждение гидроксидов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$ , характеризующийся тем, что заявленный способ реализуют в два  
5 этапа, при этом на первом этапе в процессе совместного осаждения гидроксидов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  получают три порции гелеобразных осадков, а соосаждение проводят из 0.1 М растворов азотнокислых солей циркония и иттрия, взятых в соотношении необходимом для получения итогового состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$ , при этом в качестве  
10 осадителя используют одномолярный водный раствор гидроксида аммония, затем на втором этапе свежеприготовленные осадки состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$  смешивают в заданном стехиометрическом соотношении с насыщенными водными растворами бемита, изопропилата алюминия и нитрата алюминия для получения конечного продукта состава 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\% ZrO_2(Y_2O_3)$ , в результате чего образуют  
15 суспензии, которые интенсивно перемешивают многолопастной мешалкой в течение 10-20 мин., а затем подвергают замораживанию при температуре от минус 20°C до минус 30°C в течение суток, сублимационной сушке при температуре 25°C и давлении 20 Па в течение 5 часов, после чего полученный порошок подвергают конечной термической обработке при температуре 700-730°C.

Технический результат, достигаемый при реализации заявленной совокупности существенных признаков, заключается в том, что на стадии осаждения гидроксидов в системе  $ZrO_2$ -3 мол.  $\% Y_2O_3$  происходит образование трехмерных зародышей кристаллической фазы в виде плоских пластинок на основе тетрамерных комплексов  
25  $[Zr(OH)_2 \cdot nH_2O]_4^{8+}$ , которые, соединяясь мостиковыми OH<sup>-</sup>-группами образуют «мягкие» агломераты, состоящие как из аморфных, так и кристаллических частиц. Поэтому можно считать, что процесс формирования кристаллической фазы твердого раствора  $ZrO_2(3 \text{ мол. } \% Y_2O_3)$  начинается уже на стадии соосаждения гидроксидов циркония и иттрия. На втором этапе в результате криохимической обработки суспензий происходит  
30 частичное испарение водной составляющей, приводящее к уменьшению количества контактов между частицами дисперсной фазы, что позволяет избежать образования крупных агломератов и получить в дальнейшем материалы с высокой удельной поверхностью

Сущность изобретения поясняется графическими материалами, где на фиг. 1  
35 представлены микрофотографии ксерогелей в системе  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$  в зависимости от используемого источника оксида алюминия, на фиг. 2 - изотермы адсорбции-десорбции ксерогелей в системе 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\% ZrO_2(Y_2O_3)$ , на фиг. 3 - результаты термического анализа ксерогелей в системе 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\%$   
40  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , на фиг. 4 - дифрактограммы образцов в системе 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\% ZrO_2(Y_2O_3)$  после термообработки при 350°C, на фиг. 5 - дифрактограмма образцов 1-3 в системе 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\% ZrO_2(Y_2O_3)$  после термообработки при 700°C, на  
45 фиг. 6 - дифференциальные кривые распределения пор по размерам в порошках системы 70 мас.  $\% Al_2O_3$ -30 мас.  $\% Zr_2O(Y_2O_3)$ .

Заявленный способ реализуют следующим образом. Исходные реагенты для синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходный реагент	Марка реактива
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O азотнокислый цирконил	«ч.д.а.»
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O азотнокислый иттрий	«х.ч.»
AlO(OH) гидроксид алюминия (бемит)	«х.ч.»
Al[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> изопропилат алюминия	«ч.д.а.»
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O нитрат алюминия	«о.с.ч.»

Синтез осуществляли в два этапа. На первом этапе синтеза методом совместного осаждения гидроксидов в системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены 3 порции гелеобразных осадков. Соосаждение проводили из 0.1 М растворов азотнокислых солей циркония и иттрия, взятых в соотношении необходимом для получения итогового состава ZrO<sub>2</sub> мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В качестве осадителя использовали одномолярный водный раствор гидроксида аммония. Совместное осаждение всех трех гидроксидов - Al(OH)<sub>3</sub>, ZrO(OH)<sub>2</sub>, Y(OH)<sub>3</sub> - проводить нецелесообразно, так как велика вероятность взаимодействия гидроксидов иттрия и алюминия, которые осаждаются при достаточно близких значениях pH (7.2 и 9.3 соответственно), что в дальнейшем может привести к образованию соединения Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [13].

На стадии осаждения гидроксидов в системе ZrO<sub>2</sub>-3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит образование трехмерных зародышей кристаллической фазы в виде плоских пластинок на основе тетрамерных комплексов [Zr(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O]<sub>4</sub><sup>8+</sup>, которые, соединяясь мостиковыми OH<sup>-</sup>-группами образуют «мягкие» агломераты, состоящие как из аморфных, так и кристаллических частиц. Поэтому процесс формирования кристаллической фазы твердого раствора ZrO<sub>2</sub> (3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) начинается уже на стадии соосаждения гидроксидов циркония и иттрия. На втором этапе синтеза свежеприготовленные осадки состава ZrO<sub>2</sub>(3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) смешивали в заданном стехиометрическом соотношении с насыщенными водными растворами бемита, изопропилата алюминия и нитрата алюминия для получения конечного продукта состава 70 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 мас. % ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в результате чего образовывались суспензии, которые интенсивно перемешивали многолопастной мешалкой в течение 15 мин., а затем подвергали замораживанию при -30°C (24 ч) и сублимационной сушке (25°C, ~20 Па, 5 ч). В результате криохимической обработки суспензий происходит частичное испарение водной составляющей, приводящее к уменьшению количества контактов между частицами дисперсной фазы, что позволяет избежать образования крупных агломератов и получить в дальнейшем материалы с высокой удельной поверхностью [17]. Полученный в результате предшествующих операций порошок подвергают конечной термической обработке при температуре 700-730°C.

Полученные материалы исследовали с использованием следующих методов.

1. Рентгенофазовый анализ (РФА) для установления структуры и фазового состава

порошков. Исследование проводили на дифрактометре «Дрон-3» с монохроматическим  $\text{CuK } \alpha$ -излучением. Идентификацию пиков на дифрактограммах осуществляли с помощью международной кристаллографической и кристаллохимической базы ICDD-2006. Используя формулу Селякова-Шерера:  $d_{hkl} = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ , по профилю наиболее интенсивной дифракционной линии рассчитана область когерентного рассеяния кристаллита [14].  $d_{hkl}$  - область когерентного рассеяния (размер наночастицы);  $k$  - коэффициент, зависящий от формы области когерентного рассеяния наночастицы,  $\lambda$  - длина волны падающего излучения ( $\text{Cu-K}_\alpha$ );  $\beta$  - полуширина дифракционного пика;  $\theta$  - угол дифракционного рассеяния Брэгга. Погрешность оценки величины  $d_{hkl}$  составляет 8-10%. В случае нанокристаллических материалов область когерентного рассеяния часто отождествляют с размером наночастицы, поскольку предполагается, что наночастица не "разбивается" на более дисперсные фрагменты и соответственно состоит из одной области когерентного рассеяния [15].

2. Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) для определения площади удельной поверхности ксерогелей и порошков, а также распределения пор по размерам (анализатор сорбции газов Quantachrom NOVA 4200e). Перед измерениями образцы дегазировали в сушильном отделении при  $40^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

3. Метод электронной микроскопии для исследования текстуры порошков (электронный микроскоп ЭМ-125 с  $U_{\text{уск.}} = 75 \text{ кВ}$ ). Исследуемые порошки перед просмотром фиксировали на опорной сетке с помощью коллоидной пленки.

4. Термический анализ (ДТА, дериватограф Q-1000 фирмы MOM) на воздухе в интервале температур  $20-1000^\circ\text{C}$  для изучения процессов термолитиза ксерогелей. Съёмку проводили в корундовых тиглях, скорость нагрева составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

5. Термическая обработка ксерогелей и порошков для изучения процессов фазообразования в диапазоне температур  $100-1000^\circ\text{C}$  (электрическая печь фирмы Naberterm).

Ксерогели в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , образовавшиеся после криохимической обработки и сублимационной сушки, по результатам РФА, имеют рентгеноаморфную структуру, хотя вполне вероятно, что в аморфной массе ксерогелей существуют и области кристалличности, соответствующие кубической метастабильной фазе твердого раствора  $\text{ZrO}_2(3 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$ . Методом электронной микроскопии установлено, что синтезированные ксерогели представляют собой совокупность «мягких» агломератов, размер которых не превышает 500 нм, фиг. 1. Удельная поверхность и поровая структура ксерогелей исследована методом БЭТ, тип капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота ксерогелей, фиг. 2, свидетельствует об их мезопористой структуре и позволяет констатировать наличие щелевидных пор, сформированных пластинчатыми частицами [18].

Текстурные характеристики ксерогелей приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ образца	Источник $\text{Al}_2\text{O}_3$	$D_{\text{агл.}}$ , нм	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор.}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор.}}$ , нм
1	$\text{AlO}(\text{OH})$	100–200	288	0.51	3.5
2	$\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$	100–500	251	0.41	3.0
3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100–300	267	0.45	3.2

Обозначения: -  $D_{\text{агл.}}$  - средний размер агломератов,  $S_{\text{уд.}}$  - площадь удельной поверхности,  $V_{\text{пор}}$  - объем пор,  $D_{\text{пор}}$  - диаметр пор.

Из таблицы 2 следует, что ксерогель, для синтеза которого использовали  $\text{AlO}(\text{OH})$ , имеет большую площадь удельной поверхности ( $288 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с образцами 2 и 3 ( $251$  и  $267 \text{ м}^2/\text{г}$ ), это связано с высокой дисперсностью самого бемита.

Методом ДТА изучено термическое разложение ксерогелей, фиг. 3, эндотермические эффекты в интервале температур  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  характеризуют процесс их дегидратация (удаление адсорбционной и химически связанной воды). Рентгенофазовый анализ образцов, полученных после термообработки при  $350^\circ\text{C}$ , фиг. 4, фиксирует начальную стадию процесса кристаллизации ксерогелей в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , на дифрактограммах образцов 1 и 3 присутствуют «размытые» пики  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (бемит) и  $\text{c}'\text{-ZrO}_2$  (метастабильный кубический твердый раствор на основе диоксида циркония).

Образец 2 при  $350^\circ\text{C}$  можно считать однофазным, так как на дифрактограмме регистрируется только фаза  $\text{c}'\text{-ZrO}_2$ , отсутствие фазы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связано с тем, что разложение изопрропилата алюминия начинается при более высокой температуре [19]. «Размытая» форма дифракционных максимумов на фиг. 4 говорит о высокой дисперсности образующихся кристаллических фаз в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . Первые экзотермические эффекты ( $420$ ,  $435$  и  $430^\circ\text{C}$ ) на кривых ДТА, фиг. 3, характеризуют завершение процесса кристаллизации фазы  $\text{c}'\text{-ZrO}_2$ . При дальнейшем повышении температуры для образца 2 на кривой ДТА фиксируется экзотермический эффект ( $510^\circ\text{C}$ ), который отражает выделение оксидов углерода ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) при разложении изопрропилата алюминия [19]. Экзотермические эффекты при  $610$ ,  $630$  и  $640^\circ\text{C}$  соответствуют процессу формирования фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , также в интервале температур  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход  $\text{c}'\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{t-ZrO}_2$  [11]. Учитывая результаты ДТА и РФ А, была выбрана оптимальная температура для обработки ксерогелей -  $700\text{-}730^\circ\text{C}$ . При этой температуре получены двухфазные композиции ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+t-ZrO}_2$ ), фиг. 5.

Фазовый состав и характеристики текстуры порошков в системе  $70 \text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ мас. \% ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$  после термообработки при  $700\text{-}730^\circ\text{C}$  (1 ч) приведены в таблице 3.

Таблица 3

№ образца	Источник $\text{Al}_2\text{O}_3$	Фазовый состав	d, нм	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$ , нм	
						$D_1$	$D_2$
1	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35	112	0.195	~1.5	~12
		$\text{t-ZrO}_2$	41				
2	$\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	29	125	0.217	~3.2	~19
		$\text{t-ZrO}_2$	34				
3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	39	98	0.178	~2.5(3.7)	~18
		$\text{t-ZrO}_2$	45				

Обозначения: d - средний размер кристаллитов,  $S_{\text{уд.}}$  - площадь удельной поверхности,  $V_{\text{пор}}$  - объем пор,  $D_{\text{пор}}$  - диаметр пор.

Согласно данным таблицы 3, использование изопрропилата алюминия в качестве источника  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образец 2) позволяет получить более пористый наноккомпозит в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , это можно объяснить тем, что при разложении изопрропилата



алюминия выделяются оксиды углерода (СО и СО<sub>2</sub>), вызывающие дополнительное диспергирование (разрыхление) порошка.

Однако, следует заметить, что при температурах выше 700°С в образце 2 возможно присутствие твердого углерода (С<sub>ТВ.</sub>), который возникает при разложении Al[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>3</sub> [19], поэтому велика вероятность загрязнения конечного продукта синтеза.

После термообработки ксерогелей при 700-730°С на изотермах адсорбции-десорбции сохраняется капиллярно-конденсационный гистерезис, соответствующий щелевидной форме пор, но уменьшается количество адсорбируемого азота в области малых относительных давлений, гистерезисная петля сдвигается в область больших значений P/P<sub>0</sub>. Также наблюдается изменение однородности поровой структуры во всех синтезированных порошках системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), на дифференциальных кривых распределения объема пор по диаметру фиксируются два максимума, фиг. 6, это свидетельствует о бимодальном распределении пор по размерам.

Важным свойством каталитической системы, используемой для конверсии метана в синтез-газ, является термическая стабильность носителя катализатора при рабочей температуре, в связи с этим было исследовано влияние температуры на дисперсность и кристаллическую структуру нанокпозиций в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Термическую обработку образцов 1-3 проводили при температуре 700°С; изотермическая выдержка составила 50 ч. По результатам РФА наблюдается незначительный рост размера кристаллитов фаз γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и t-ZrO<sub>2</sub> в среднем на 5-10 нм и образование моноклинной фазы диоксида циркония (не более 5%). Цвет порошков после термообработки приобрел незначительный сероватый оттенок, что указывает на возникновение дополнительных кислородных вакансий в структуре твердого раствора на основе t-ZrO<sub>2</sub> за счет частичного восстановления диоксида циркония. Дополнительная дефектность кристаллической решетки фазы t-ZrO<sub>2</sub> будет оказывать положительное влияние на общую каталитическую активность катализатора [20].

Предложена технологическая схема получения высокодисперсных мезопористых ксерогелей и порошков в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) методом жидкофазного синтеза. Использование криообработки (-30°С, 24 ч) суспензий дает возможность без существенного удорожания технологии получать слабо агломерированные ксерогели (< 500 нм) и мезопористые нанопорошки-прекурсоры.

Установлено влияние источника оксида алюминия (AlOOH, Al[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>3</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) на дисперсность и поровую структуру синтезированных ксерогелей и нанокпозиций. Данный факт целесообразно использовать при создании носителей катализаторов с заданной площадью удельной поверхности.

Показано, что термообработка двухфазных порошков (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + t-ZrO<sub>2</sub>) при 700°С в течение 50 ч не нарушает наноразмерности фаз (< 60 нм) и практически не изменяет их кристаллическую структуру.

Экспериментальные результаты, изложенные в данной работе, позволяют рекомендовать синтезированные мезопористые материалы в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в качестве порошков-прекурсоров для носителей катализаторов, так как, благодаря развитой поровой структуре порошков, распределение активного каталитического компонента (например, Со или Ni) возможно не только на поверхности, но и в объеме носителя. Это даст возможность осуществлять более эффективную конверсию метана в синтез-газ, так как будет задействован весь объем каталитической системы.

## Литература

1. Aguila G., Gracia F., Araya P. CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature // *Applied Catalysis A:General*, 2008, v. 343, no 1, p. 16-24.
- 5 2. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.:Техника, 2004, 400 с.
3. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М., Типография Паладин, ООО «Принта», 2010, 288 с.
4. Иванова А.С. Высоко дисперсные цирконийсодержащие оксидные системы: синтез, свойства, применение // *Кинетика и катализ*, 2001, т. 42, №3, с. 394-405
- 10 5. Han S.W., Kim D.H., Jeong M.G. et al. CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature // *Chemical Engineering Journal*, 2016, v. 283, p. 992-998.
6. Демидов Д.В., Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б. Никель-циркониевые катализаторы для получения синтез-газа методом пароуглекислотной конверсии метана // *Успехи в химии и химической технологии*, 2012. т. XXVI, №7, с. 63-68.
7. Жарныльская А.Л., Вольхин В.В., Щербань М.Г. Ройтер Х. Синтез прекурсора алюмооксидной керамики, упроченной диоксидом циркония из неорганических соединений // *Журнал прикладной химии*, 2008, т. 81, вып. 7, с. 1069-1074.
- 20 8. Кульков С.Н., Григорьев М.Н. Особенности синтеза керамики на основе порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различной дисперсности // *Перспективные материалы*, 2010, №6, с. 73-75.
9. Морозова Л.В., Калинина М.В., Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Хамова Т.В., Дроздова И.А., Шилова О.А. Технология синтеза мезопористых ксерогелей и нанопорошков метастабильных твердых растворов в системе ZrO<sub>2</sub> - 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для получения носителей катализаторов // *Физика и химия стекла*, 2016, т. 42, №3, с. 385-394.
- 25 10. Hanink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in Zirconia-containing ceramics // *J. Amer. Cer. Soc.*, 2000, v. 83, no 3, p. 461-487.
- 30 11. Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Morozova L.V., Drozdova I.A. Synthesis and Investigation of the Structure of Ceramic Nanopowders in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *Glass Phys. Chem.*, 2010, v. 36, №4, p. 470-177.
12. Морозова Л.В., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53, №6, с. 654-661.
- 35 13. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н.Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*, 2012, с. 28-44.
- 40 14. Гусев А.И. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии*, 2008, т. 30, №5, с. 679-694.
15. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (Обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, №1, с. 38-49.
- 45 16. Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Константинова Т.Е. Формирование нанокристаллических частиц в системе ZrO<sub>2</sub>-3 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Физика и техника высоких*

давлений, 2002, т. 12, №3, с. 38-47.

17. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. М.: Академкнига, 2006, 325 с.

18. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.:Мир, 1984, 310 с.

5 19. Гринберг Е.Е., Сударикова Е.Ю., Сырычко В.В. и др. Технологические вопросы получения высокочистых веществ для золь-гель и пиролитических методов синтеза // Физика и химия стекла, 2008, т. 5, №1, с. 45 - 49.

10 20. Кузнецов Т.Г., Садыков В.А. Особенности дефектной структуры метастабильного нанодисперсного диоксида церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ, 2008, т. 49, №6, с. 886-905.

#### (57) Формула изобретения

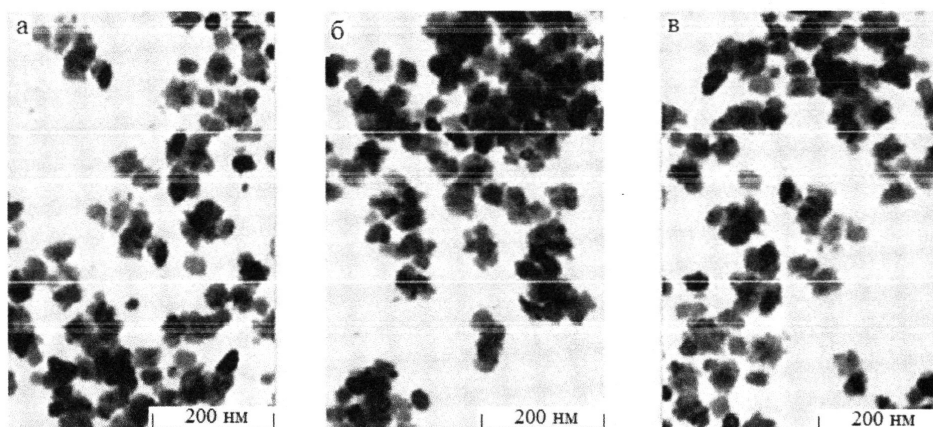
Способ получения дисперсных мезопористых материалов на основе оксида алюминия для носителей катализаторов, включающий совместное осаждение гидроксидов в  
15 системе  $ZrO_2-Y_2O_3$ , отличающийся тем, что заявленный способ реализуют в два этапа, при этом на первом этапе в процессе совместного осаждения гидроксидов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  получают три порции гелеобразных осадков, а соосаждение проводят из 0.1М растворов азотнокислых солей циркония и иттрия, взятых в соотношении, необходимом для получения итогового состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ , при этом в качестве  
20 осадителя используют одномолярный водный раствор гидроксида аммония, затем на втором этапе свежеприготовленные осадки состава  $ZrO_2(3 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$  смешивают в заданном стехиометрическом соотношении с насыщенными водными растворами бемита, изопропилата алюминия и нитрата алюминия для получения конечного продукта  
25 состава 70 мас. %  $Al_2O_3$  - 30 мас. %  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , в результате чего образуют суспензии, которые интенсивно перемешивают многолопастной мешалкой в течение 10-20 мин, а затем подвергают замораживанию при температуре от минус 20°C до минус 30°C в течение суток, сублимационной сушке при температуре 25°C и давлении 20 Па в течение 5 часов, после чего полученный порошок подвергают конечной термической  
30 обработке при температуре 700-730°C.

35

40

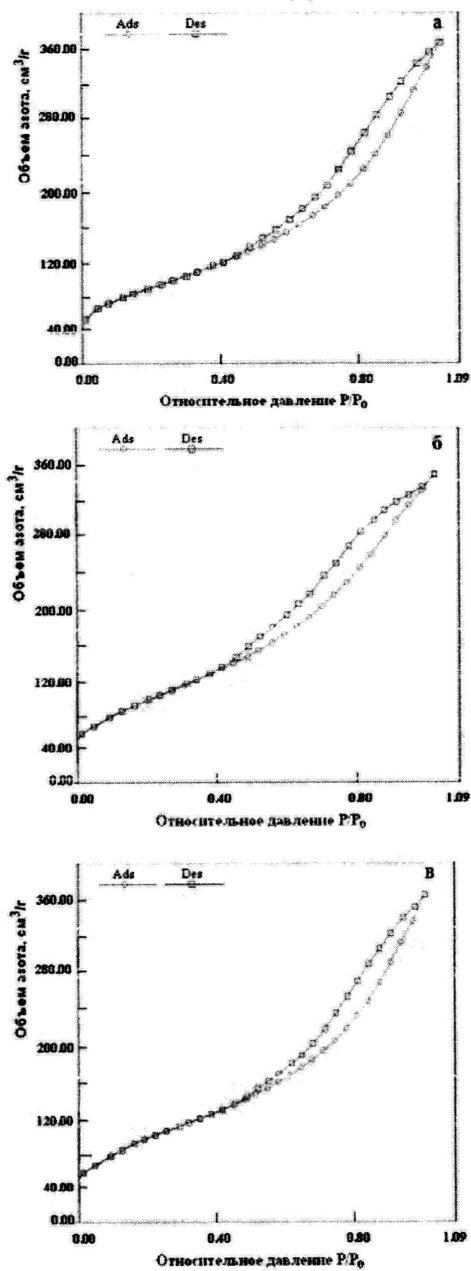
45

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.1 (а –  $\text{AlO}(\text{OH})$ , б –  $\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$ , в –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

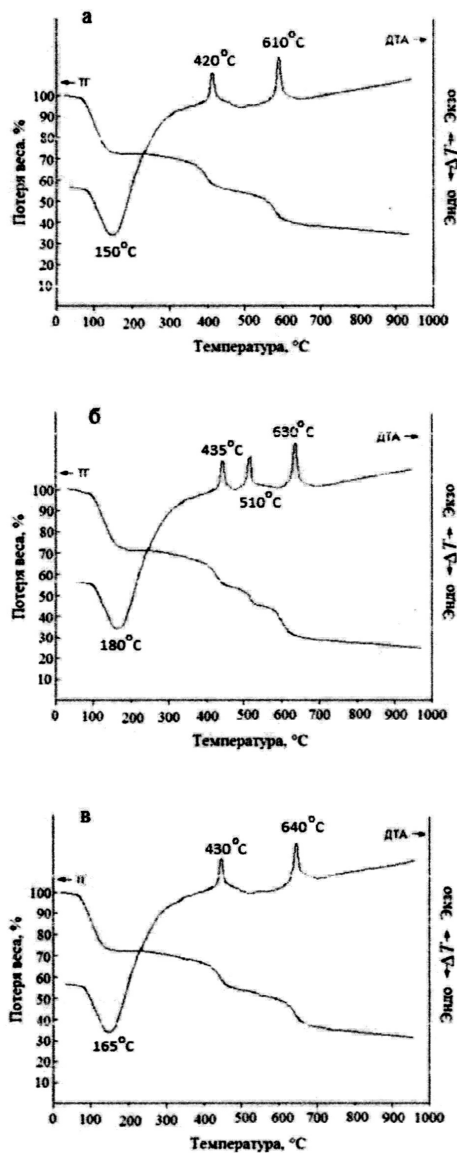
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.2

а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3

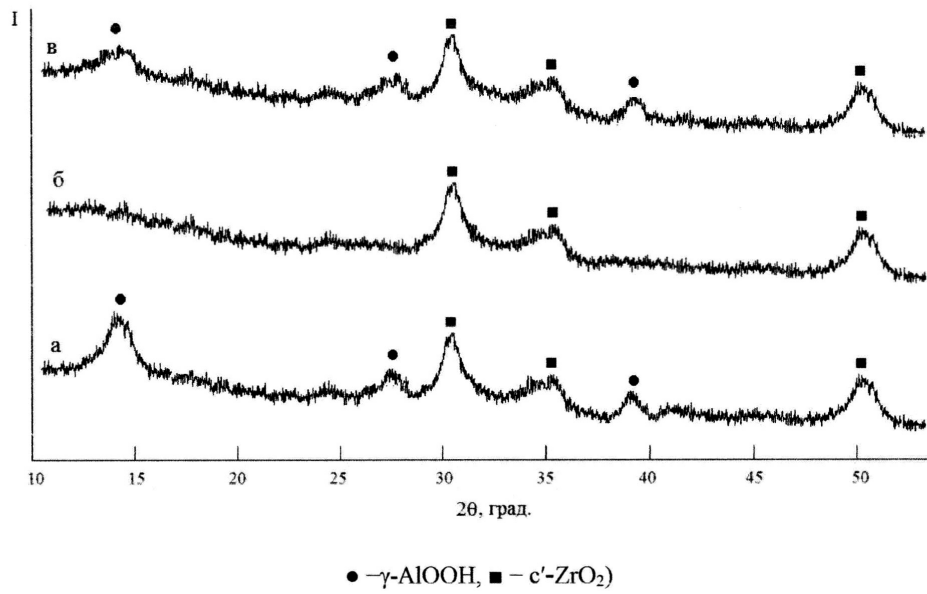
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.3

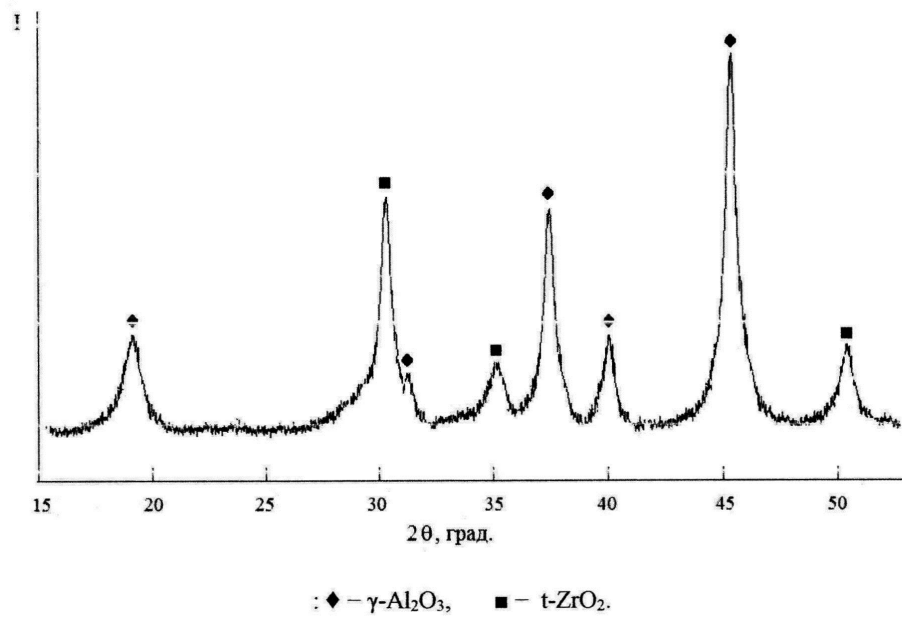
а –образец 1, б –образец 2, в –образец 3

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
 ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
 ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.4 а-образец 1, б-образец 2, в-образец 3

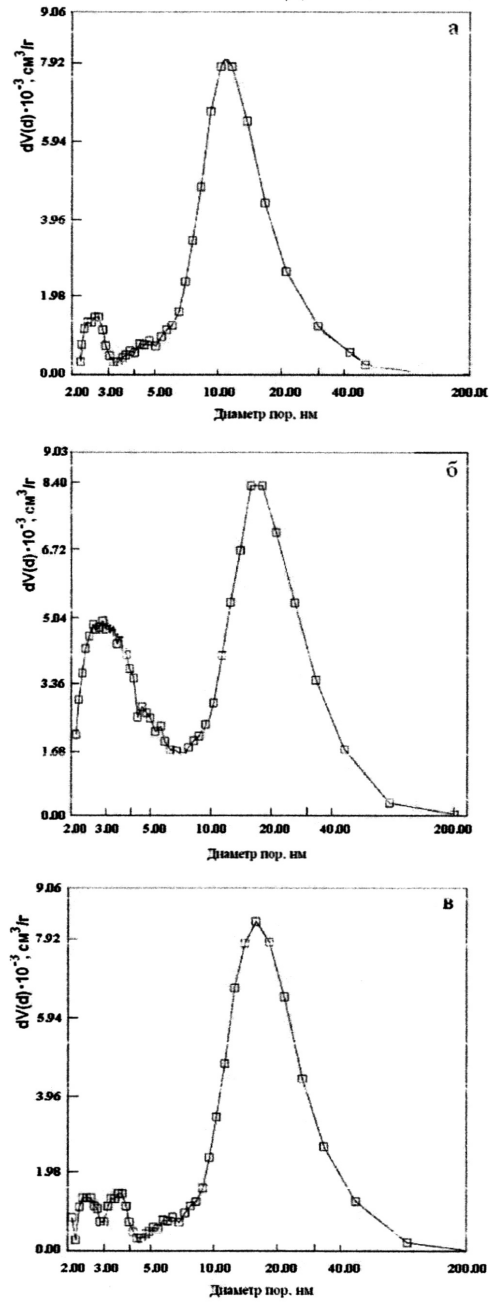
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
ПОРОШКОВНА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.5



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
 ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
 ДЛЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ



Фиг.6 а –образец 1, б –образец 2, в –образец 3