



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.778.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11711

Физико-химические свойства суспензий на основе оксида алюминия и перспективы их применения

Сабухи Илич оглы Нифталиев¹, Ирина Владимировна Кузнецова¹, Анастасия Дмитриевна Никифорова¹✉, Денис Сергеевич Сугатов¹, Евгений Андреевич Аликин², Евгений Олегович Бакшеев³, Владимир Николаевич Рычков³

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, nastyani-kifd@gmail.com✉

²ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия

³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Аннотация. В качестве керамических носителей для трехмаршрутных автомобильных катализаторов используются кордиеритовые блоки сотовой структуры с каналами квадратного сечения. Нанесение каталитически активных слоев производят из суспензий на основе γ - Al_2O_3 , которая вводится во внутренний объем носителя. Приготовление суспензий включало в себя пропитку порошка Al_2O_3 растворами предшественников Pt, Eu, разбавление водой, помол до частиц со средним размером 4 мкм, задание кислотности в необходимом диапазоне.

Изучение физико-химических свойств (точка нулевого заряда, площадь удельной поверхности, размер частиц, объем пор, средний диаметр пор) суспензии, приготовленной на основе оксида алюминия и модифицированной ионами европия и платины, актуально из-за возможности применения в технологии трехмаршрутных катализаторов.

Параметры поверхности и пористости устанавливали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ определяли весовым титрованием, pH точек находятся в пределах 6.01-7.1, следовательно, заданный диапазон кислотности не должен выходить за эти пределы. Процессы термодеструкции суспензий при нагревании исследовали методом термического анализа. В процессе нагревания от -100 до 250 °С наблюдали потерю массы в течение всего процесса нагревания. Обнаружены эндотермические эффекты, соответствующие плавлению льда, испарению влаги, разложению азотсодержащих соединений. Наибольшая потеря массы наблюдалась в образце оксида алюминия, модифицированном ионами европия и платины (Eu, Pt/ γ - Al_2O_3). Количественную оценку форм связей влаги в суспензии выполняли по экспериментальным зависимостям изменения массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ в температурном интервале 270-380 К. По значениям энергии активации установлено, что механизм выхода влаги из образца Eu, Pt/ γ - Al_2O_3 отличается от других. Рассчитанные энергии активации выхода влаги имеют высокие значения (41-92 кДж/моль), что свидетельствует о связанном состоянии воды в структуре твердой фазы. Суспензию наносят на керамическую основу катализатора и обжигают при 500 °С, информация о механизме выхода влаги при нагревании суспензии поможет избежать снижения площади удельной поверхности.

Ключевые слова: трехмаршрутный катализатор, точка нулевого заряда, энергия активации, европий, платина.

Для цитирования: Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Никифорова А.Д., Сугатов Д.С., Аликин Е.О., Бакшеев Е.О., Рычков В.Н. Физико-химические свойства суспензий на основе оксида алюминия и перспективы их применения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 811-821. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11711>

Original article

Physicochemical properties of suspensions based on aluminium oxide and prospects for their use

Sabukhi I. Niftaliev¹, Irina V. Kuznetsova¹, Anastasia D. Nikiforova¹✉,
Denis S. Sugatov¹, Evgeniy A. Alikin², Evgeniy O. Baksheev³, Vladimir N. Rychkov³

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, nastyanikifd@gmail.com✉

²OOO Ecoalliance, Novouralsk, Russia

³Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Cordierite blocks of a honeycomb structure with square cross-section channels are used as ceramic carriers for three-route automotive catalysts. Catalytically active layers are applied from suspensions based on γ -Al₂O₃, which is introduced into the internal volume of the carrier. The preparation of suspensions included impregnation of Al₂O₃ powder with solutions of Pt, Eu precursors, dilution with water, grinding to particles with an average size of 4 microns, setting acidity in the required range.

The study of the physicochemical properties (point of zero charge, specific surface area, particle size, pore volume, average pore diameter) of a suspension prepared on the basis of aluminium oxide and modified with europium and platinum ions is relevant due to the possibility of using three-path catalysts in technology.

The surface and porosity parameters were determined by low-temperature nitrogen adsorption/desorption.

pH_{zcp} values were determined by gravimetric titration, the pH of the points were in the range of 6.01-7.1, therefore, the specified acidity range should not be beyond these limits. The processes of thermal destruction of suspensions during heating were studied by thermal analysis. During the heating process from -100 to 250°C, a weight loss was observed throughout the heating process. Endothermic effects were discovered, corresponding to the melting of ice, evaporation of moisture, and decomposition of nitrogen-containing compounds. The greatest weight loss was observed in an aluminium oxide sample modified with europium and platinum ions (Eu,Pt/ γ -Al₂O₃). Quantitative assessment of the forms of moisture bonds in the suspension was carried out using experimental dependences on weight changes of the TG sample and the rate of change in the DTG weight in the temperature range of 270-380 K. Based on the activation energy values, it was established that the mechanism of moisture release from the Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ differs from others. The calculated activation energies for the release of moisture was high (41-92 kJ/mol), which indicates the bound state of water in the structure of the solid phase. The suspension was applied to a ceramic catalyst base and annealed at 500 °C, information about the mechanism of moisture release during heating of the suspension will help to avoid a decrease in the specific surface area.

Keywords: three-path catalyst, point of zero charge, activation energy, europium, platinum.

For citation: Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V., Nikiforova A.D., Sugatov D.S., Alikin E.O., Baksheev E.O., Rychkov V.N. Physicochemical properties of suspensions based on aluminium oxide and prospects for their use. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 811-821. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11711>

Введение

Каталитически активное покрытие трехмаршрутного катализатора очистки выхлопных газов автомобилей получают путем нанесения суспензии, содержащей оксиды алюминия [1], циркония [2] и церия [3]. Суспензию, в свою очередь, получают путем пропитки оксидных носителей растворами солей платиновых металлов с последующим измельчением в водной среде.

γ -Al₂O₃ характеризуется высокой удельной поверхностью и объемом пор,

поэтому находит широкое применение для изготовления катализаторов, в том числе для очистки выхлопных газов.

Одной из основных причин дезактивации катализаторов является спекание оксидной матрицы, сопровождающееся снижением удельной площади поверхности [4]. Температура эксплуатации трехмаршрутного катализатора может достигать 900-1100°C, поэтому применение чистого γ -Al₂O₃ ограничено в данном диапазоне температур ввиду образования корунда, для которого характерны процессы рекристаллизации, сопровож-



дающиеся спеканием пористого каркаса оксида алюминия. С целью повышения термической стабильности поверхности и структуры оксида алюминия используют модификаторы – оксиды церия, циркония, лантана, европия, неодима и иттрия [6-8].

Величина и знак электрического заряда оксидных частиц алюминия обуславливают особенности формирования вокруг них двойного электрического слоя (ДЭС), от которого, в свою очередь, зависят их физико-химические и физико-механические свойства. Поэтому изучению электрического заряда частиц дисперсных суспензий уделяется большое внимание.

Важнейшей характеристикой ДЭС является рН точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$). Понятие «точки нулевого заряда (ТНЗ)» было введено Парксом и де Бруином в 1965 году [9]. Физический смысл понятия «точка нулевого заряда»: это такое состояние поверхности, когда число положительно и отрицательно заряженных центров одинаково. Если значение рН раствора будет превышать $pH_{ТНЗ}$ поверхности сорбента, то данный сорбент будет способен к поглощению в основном катионов. Если значения рН раствора ниже рН точки нулевого заряда, то сорбент поглощает, преимущественно, анионы. В настоящее время $pH_{ТНЗ}$ является одной из обязательно проводимых характеристик твердых сорбентов. Когда сорбенты представляют собой гидроксиды, оксиды, карбонаты, труднорастворимые гидролизующиеся соли, потенциалопределяющими ионами чаще всего являются гидроксильные группы OH^- и ионы гидроксония H_3O^+ [10, 11].

В обзоре [12] отмечены многочисленные исследования по определению точки нулевого заряда в $\gamma-Al_2O_3$. Значения $pH_{ТНЗ}$ находятся в интервале 6-9. Этот интервал значений связан с различиями в приготовлении материала, фоновыми электролитами, методикой определения.

Определены механизмы сорбции ионов H^+ и OH^- на поверхности оксида алюминия.

Исследование влияния факторов среды, значения рН, состава и концентрации растворов, температуры на значение ТНЗ мало представлено в литературе.

В работах [13-15] определены возможности создания системы $\gamma-Al_2O_3-Eu$ в присутствии малоновой, пиколиновой, гуминовой кислот. Системы были исследованы методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской абсорбционной спектроскопии EXAFS, флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением (TCSPC).

Система $Eu, Pt/\gamma-Al_2O_3$ платина может быть перспективной для применения в составе трехмаршрутных катализаторов. Однако результаты исследования систем подобного состава не представлены в открытых научных источниках. Поэтому изучение физико-химических свойств оксидной системы данного состава, в том числе определение физико-химических свойств суспензии, приготовленной на ее основе представляет высокий интерес.

Экспериментальная часть

Приготовление суспензий включало в себя пропитку порошка $\gamma-Al_2O_3$ растворами модификаторов, разбавление водой, помол до частиц со средним размером 4 мкм. Содержание твердого вещества суспензий составляло 40 мас.%. Массовая доля платины и европия в дисперсной фазе – 0.3 мас.% и 4.94 мас.%, соответственно.

Исследования проводились на 4 образцах:

1. $\gamma-Al_2O_3$; Sasol Germany;
2. Система $Pt/\gamma-Al_2O_3$, полученная пропиткой сухого оксида алюминия раствором соли платины;
3. Система $Eu/\gamma-Al_2O_3$ полученная пропиткой сухого оксида алюминия раствором нитрата европия;

Таблица 1. Температурная программа термической обработки образцов
Table 1. Temperature program for thermal treatment of samples

Сегмент	Температурный интервал, °С	Газ He, см ³ /с	Скорость нагревания (охлаждения), К/мин	Процесс
1	-100	70	5	охлаждение
2	-100-250	70	5	нагревание
3	100	70	0	изотермическая выдержка
4	100-250	70	5	нагревание

4. Система Eu,Pt/ γ -Al₂O₃, полученная пропиткой сухого оксида алюминия растворами нитрата европия и гексагидроксоплатиновой кислоты в моноэтаноламине.

Параметры поверхности и пористости определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Измерение проводили на приборе ASAP – 2400 фирмы Micrometrics (США). Пробоподготовка образцов включает в себя дегазацию в динамическом вакууме при нагреве до 350°C, с последующим охлаждением до комнатной температуры и заполнением измерительной ячейки гелием до атмосферного давления. Средний размер частиц измерялся по лазерному рассеянию с помощью анализатора HORIBA LA-920. Измерение изотерм проводили волюмометрическим методом путем периодической дозировки газообразного азота в ячейку с образцом. Площадь удельной поверхности (СБЭТ, м²/г) рассчитывали методом БЭТ. Общий объем и средний диаметр пор выводятся из количества газа, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице, если предположить, что поры в это время заполняются жидким адсорбатом.

Вязкость суспензий определяли на ротационном вискозиметре Rotavisc lo-vi Complete. Величины $\eta_{\text{ТНЗ}}$ определяли методом весового титрования. Суть метода заключается в измерении величины предельного значения $\eta_{\text{ТНЗ}}$ при увеличении весовых фракций дисперсной фазы [16].

В стакан вместимостью 50 мл наливали 30 мл раствора хлорида натрия с

требуемой ионной силой. Измеряли рН исходного раствора. В стакан помещали навески (0.05-0.7 г) приготовленных суспензий, содержащих дисперсные фазы (γ -Al₂O₃; Pt/ γ -Al₂O₃, Eu,Pt/ γ -Al₂O₃, Eu/ γ -Al₂O₃) и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 минут до установления равновесного значения рН. Эксперимент продолжали до неизменного значения рН при добавлении навески. Таким образом, в этой части исследований меняли значения ионной силы (0.1М; 0.01М; 0.001М). В нашем случае использовали растворы хлорида натрия.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter, фирмы NETZSCH при охлаждении до -100 и последующем нагревании до +250°C. Прибор предварительно калибровали по температуре и теплоте плавления высокочистых эталонов [17]. Отобранные образцы помещали в тигель прибора синхронного термического анализа STA 449 F3. Исследование процессов термодеструкции проводилось по методике, температурная программа которой представлена в таблице 1:

– алюминиевый тигель с образцом, помещался на сенсор установки, где фиксировалась его масса;

– рубашка камеры медной печи охлаждалась жидким азотом для того, чтобы температура в камере печи и на сенсоре опустилась до -100°C;

– затем камеру печи нагревали до температуры 250°C, при этом фиксировали

Таблица 2. Физико-химические характеристики суспензий
 Table 2. Physicochemical characteristics of suspensions

Параметр	Образец			
	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Eu/ γ -Al ₂ O ₃	Eu,Pt/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Вязкость, сП	486	8	254	10
Удельная поверхность, м ² /г	118	111	114	110
Средний размер частиц, мкм	4.0074	3.7628	3.6418	3.4216
Объем пор, см ³ /г	0.458	0.388	0.433	0.415
Средний диаметр пор, Å	111	98.7	109	97
pH	6.32	6.34	7.06	6.5
pH _{ТНЗ}	6.01	6.76	7.09	7.45

Таблица 3. Зависимость pH от массы оксида при различных концентрациях раствора NaCl
 Table 3. Dependence of pH on oxide mass at different concentrations of NaCl solution

0,1M NaCl		0,01M NaCl		0,001M NaCl	
m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH	m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH	m _{γ-Al₂O₃} ,г	pH
0	7.1	0	6.12	0	6.17
0.05	7.32	0.05	6.53	0.05	6.24
0.10	7.46	0.10	6.72	0.10	6.33
0.15	7.61	0.15	6.86	0.15	6.37
0.20	7.67	0.20	6.94	0.20	6.46
0.25	7.72	0.25	7.12	0.25	6.58
0.30	7.77	0.30	7.36	0.30	7.01
0.35	7.82	0.35	7.49	0.35	7.06
0.40	7.86	0.40	7.50	0.40	7.16
0.45	7.98	0.45	7.52	0.45	7.23
0.50	7.99	0.50	7.52	0.50	7.23

значения разности тепловых потоков тигля с образцом и эталонного тигля.

Обсуждение результатов

Полученные суспензии имели следующие физико-химические характеристики (табл.2). Как видно из таблицы, при добавлении модификаторов в γ -Al₂O₃ увеличивается площадь удельной поверхности, средний размер частиц и средний диаметр пор. В образцах Pt/ γ -Al₂O₃, Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ вязкость имеет наибольшее значение (486 и 254 сП соответственно). В суспензии Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ pH возрастает до 7.06.

Данные по исследованию зависимости точки нулевого заряда оксида от ионной силы представлены в таблице 3.

Из результатов исследования, видно, что ионная сила оказывает влияние на величину точки нулевого заряда, соответственно, и на электрохимические свойства поверхности суспензии. Понижение

ионной силы приводит к уменьшению точки нулевого заряда от 7.99 (0.1M NaCl) до 7.23 (0.001M NaCl). Можно сделать вывод о том, что при разных ионных силах pH точки нулевого заряда, следовательно, и способность к катионному или анионному обмену, меняется, что требуется учесть при механизме сорбции на поверхности оксида положительно или отрицательно заряженных частиц.

Следующий эксперимент проводился при одной ионной силе (0.01M) и различных исходных значениях pH исследуемых суспензий (pH_{Pt/ γ -Al₂O₃}=6.32; pH_{Eu/ γ -Al₂O₃}=6.34; pH_{Eu,Pt/ γ -Al₂O₃}=7.06; pH _{γ -Al₂O₃}=6.5), что позволило установить более точное значение pH_{ТНЗ} (рис.1)

Из рисунка, видно, что при добавлении твердого оксида алюминия значение pH суспензии меняется и асимптотически приближается к некоторому постоянному пределу. Полученное значение pH порошка γ -Al₂O₃ оказалось равным 7.45;

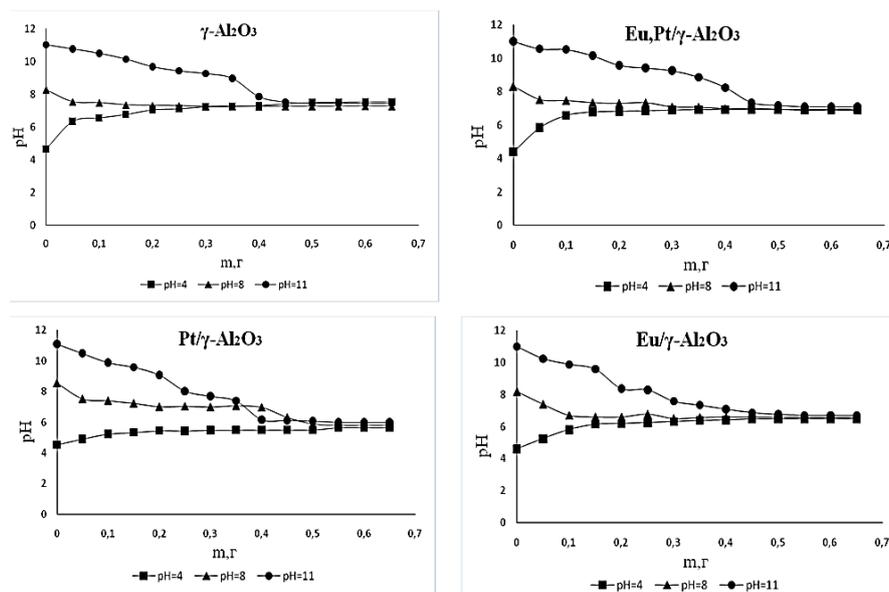


Рис. 1. Зависимость величины pH суспензий от ее массы при различных значениях pH исходного раствора (0.01M NaCl)

Fig. 1. Dependence of the pH of suspensions on weight at different pH values of the initial solution (0.01M NaCl)

суспензии Pt/ γ -Al₂O₃ – 6.01; Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ – 7.09; Eu/ γ -Al₂O₃ – 6.76, что и является точкой нулевого заряда твердой фазы. Из сравнения значений pH приготовленных суспензий и pH_{ТНЗ} следует (табл.2), что поверхность образца Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ способна практически одинаково сорбировать как катионы так и анионы. Поверхности образцов исходного носителя γ -Al₂O₃ и Eu/ γ -Al₂O₃, преимущественно, будут сорбировать анионы. Поверхность образца Pt/ γ -Al₂O₃ способна поглощать в основном катионы, поэтому модификация данной суспензии катионами приведет к лучшей адсорбции и сохранению этих катионов в структуре высушенной суспензии после нанесения на керамическую матрицу автомобильного катализатора.

Процесс термодеструкции суспензий исследовался методом синхронного термического анализа (табл.4, кривые ДСК и ТГ, рис.2,3).

В процессе нагревания от -100 до 250°C обнаружены эндотермические эффекты. Для образца Eu,Pt/ γ -Al₂O₃ характерны три эндотермических эффекта: первый соответствует плавлению льда,

второй – испарению влаги, третий – разложению нитрата и моноэтаноламина при температуре свыше 180°C. Для образцов Eu/ γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ и Pt/ γ -Al₂O₃ эффекта, соответствующего плавлению льда, не обнаружено. По-видимому, большое количество влаги выделилось при замораживании образцов. Для образца γ -Al₂O₃ не обнаружен эндотермический эффект выше 180°C, так как в его состав не входят модификаторы.

Как видно по кривым ТГ (рис.3), при охлаждении образцов до -100 °С в течение первых 28 минут происходила потеря массы за счет испарения свободной влаги с развитой поверхности образца. Наибольшее количество влаги при охлаждении выделилось с поверхности образцов Pt/ γ -Al₂O₃ и Eu,Pt/ γ -Al₂O₃, наименьшее – с поверхности γ -Al₂O₃. После изотермической выдержки (100°C, в течение 15 минут) температуру поднимали до 250°C (в течении 60 мин.). При этом наблюдали потерю массы во время всего процесса нагревания, которая была максимальной в образце Eu,Pt/ γ -Al₂O₃.

Таблица 4. Результаты анализа суспензий термическим методом
 Table 4. Results of analysis of suspensions using the thermal method

Образец	Температурный пик плавления льда, °С; тепловой эффект, Дж/г	Температурный пик испарения влаги, °С; тепловой эффект, Дж/г	Температурный пик разложения, °С; тепловой эффект, Дж/г	Общая потеря массы, %
Eu,Pt/ γ -Al ₂ O ₃	-6.9°C; 4.303 Дж/г	38.8 °С; 141.7 Дж/г	217.8°C; 19 Дж/г	8.79
Eu/ γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 17.8 – 78.6 °С, пик 25°C, 89.9 Дж/г		215.9 °С; 11.3 Дж/г	5.3
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 15.1 – 73.7°C; пик 24.4 °С; 73.07 Дж/г		216.9 °С; 17.11 Дж/г	4.9
γ -Al ₂ O ₃	Комплексный пик: 15.8-77.8 °С; пик 33.6 °С; 83 Дж/г		–	4.14

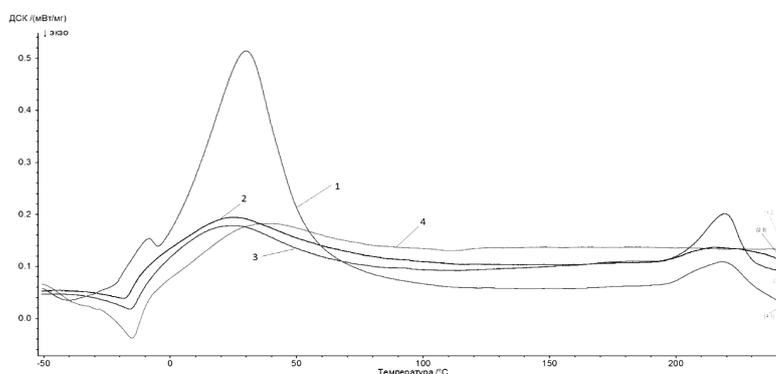


Рис. 2. Кривые ДСК суспензий:
 1 – Eu,Pt/ γ -Al₂O₃; 2 – Eu/ γ -Al₂O₃; 3 – Pt/ γ -Al₂O₃; 4 – γ -Al₂O₃
 Fig. 2. DSC curves of suspensions

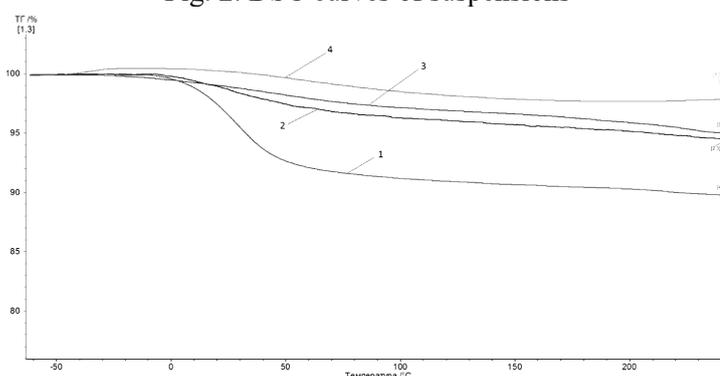


Рис. 3. Кривые потери массы ТГ:
 1 – Eu,Pt/ γ -Al₂O₃; 2 – Eu/ γ -Al₂O₃; 3 – Pt/ γ -Al₂O₃; 4 – γ -Al₂O₃
 Fig 3. TG weight loss curves

Процесс выделения воды из образца А(тв.) → В(тв.) + Н₂О(г.) является гетерогенным и протекает в несколько последовательных этапов:

1. Физико-химическое превращение А в В;
2. Десорбция воды с реакционной поверхности;

3. Диффузия воды в газовый поток.

По механизму протекания этих элементарных стадий их можно объединить в две группы: диффузионную и кинетическую.

Количественную оценку форм связей влаги в суспензии выполняли по

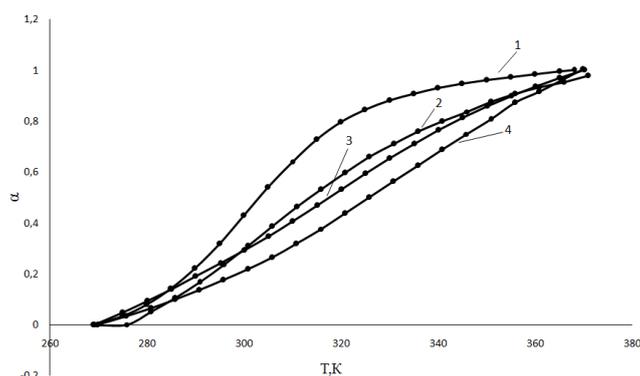


Рис. 4. Зависимость степени превращения (α) от температуры (T) при дегидратации суспензий: 1 – $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Fig. 4. Dependence of the degree of conversion (α) on temperature (T) during the dehydration of suspensions

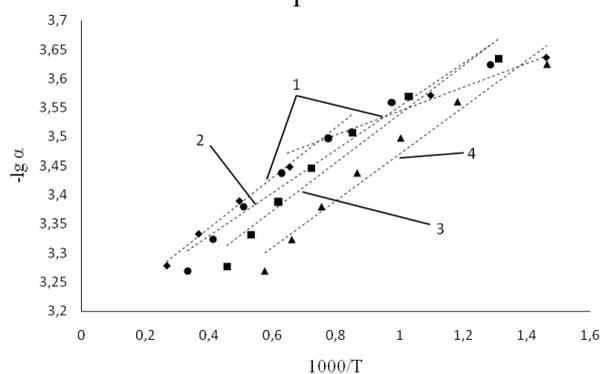


Рис. 5. Зависимость $-\lg\alpha$ от $1000/T$ при дегидратации суспензий: 1 – $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль); 2 – $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=49.33$ кДж/моль); 3 – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=41.49$ кДж/моль); 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a=45.9$ кДж/моль)
 Fig. 5. Dependence of $-\lg\alpha$ from $1000/T$ for the dehydration of suspensions

экспериментальным зависимостям изменениям массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ. Был выбран температурный интервал 270-380 К (-3-107°C), т.к именно этом интервале после плавления происходит испарение влаги в образце $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

По кривой ТГ рассчитывали степень превращения α (отношение изменение массы на момент времени к общему изменению массы в конце процесса.) Зависимости степени превращения от температуры образца приведены на рис.4.

Вид кривых образцов $\text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно одинаков. А кривая образца $\text{Eu,Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет S-образную форму, что указывает на иной механизм выхода влаги, что подтверждает сложный характер

взаимодействия воды с веществами данной суспензии.

Для получения информации о процессе дегидратации использовали представления о кинетике в твердофазных системах.

Скорость процесса зависит от температуры и степени превращения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = w(T)f(\alpha) \quad (1)$$

где $w(T)$ – скорость процесса, α – степень превращения, τ – время превращения. Скорость процесса можно также выразить через уравнение Аррениуса:

$$w(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

Используя представление о веществе как квазигомогенной системе и процесс дегидратации как необратимой реакции



первого порядка, строят графики зависимости ($-lg\alpha$) от величины обратной температуры ($1000/T$). По массе воды, удаляемой в пределах линейных участков, определяют ее количество с различной степенью связанности с веществом, а по наклону – энергии активации процесса дегидратации (расчет по Аррениусу) [18].

Для более четкого определения температурного интервала и количества воды, удаляемой с примерно одинаковой скоростью, построены графики зависимости $-lg\alpha$ от $1000/T$, в интервале степени превращения 0.05-0.5, где скорость удаления влаги самая высокая (рис.5).

Данная зависимость представляет одну линию для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и две – для образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По наклону каждой прямой определена энергии активации процесса дегидратации: для образца Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=41.49$ кДж/моль; Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=49.33$ кДж/моль; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_a=45.9$ кДж/моль. Механизм выхода влаги из образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается, две линии имеют разный наклон, следовательно, и другие значения энергии активации ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль).

Обычно энергия активации для свободной влаги варьируется в пределах 5-20 кДж/моль. По-видимому, вся свободная влага из образцов испарилась при их охлаждении до -100°C . Высокие значения E_a (свыше 40 кДж/моль) свидетельствуют о связанном состоянии воды, лимитирующей стадией процесса дегидратации является кинетическая.

Для образца Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значение энергии активации самое высокое ($E_a=92.12$ кДж/моль), что говорит о низкой скорости реакции дегидратации, по видимому, после замораживания и расплавления вода выходит из суспензии и занимает положение в пустотах каркаса, т.е. является более связанной в

структуре суспензии. Данный факт должен учитываться при разработке технологии сушки данного продукта. Как известно, на спекание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и снижение температуры фазовых переходов существенное влияние оказывает наличие в газовой атмосфере паров воды, присутствие которых дает дополнительное снижение удельной поверхности на 25-50% [19-21]. В этом случае спекание происходит через стадию гидроксирования поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ускоряется в присутствии паров воды [22]. Знание механизма выхода влаги при нагревании суспензии на основе оксида алюминия поможет избежать снижения удельной поверхности при окончательной обработке его в составе катализатора.

Заключение

При добавлении модификаторов в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается площадь удельной поверхности, средний размер частиц и средний диаметр пор. Определены точки нулевого заряда суспензий: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 7.45; Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6.01; Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 7.09; Eu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6.76. При приготовлении суспензий значения pH не должны выходить за пределы данных значений кислотности. При нагревании образцов до 250°C потеря массы составляет 4-9%, наибольшая потеря массы наблюдалась в образце Eu,Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокие значения энергии активации ($E_{a1}=43.61$ кДж/моль, $E_{a2}=92.12$ кДж/моль) выхода влаги из этого образца говорят о том, что вода находится в связанном состоянии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



Список литературы/References

1. Alikin E.A., Bochkarev S.Yu., Denisov S.P. Development of thermostable composition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ for use in three-ways exhaust cars gas cleaning catalyst. *Catalysis in industry*, 2012; 2: 25-34.
2. Kanazawa T. Development of hydrocarbon adsorbents, oxygen storage materials for three-way catalysts and NO_x storage-reduction catalyst *Catal, Today*, 2004; 96(3): 171-177.
3. Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Baranchikov A.E., Kozik V.V. Nanocrystalline Cerium Dioxide: properties, preparation, application. Tomsk, Tomsk University Publ., 2013, 284 p. (In Russ.)
4. Favre C., Zidat S. Emission Systems Optimization to Meet Future European Legislation. SAE Technical Paper Series 2004-01-0138.
5. Burtin P., Brunelle J.P., Pijolat M., Soustelle M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. *Applied Catalysis*, 1987; 34: 225-238.
6. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. Preparation and study of thermally stable washcoat aluminas for automotive catalysts. *Studies In Surface Science and Catalysis*, 1998; 116: 507-511.
7. Chuech J.S., Cant N.W. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. *Applied Catalysis A: General*, 1993; 101: 105-116.
8. Slepterev A.A., Tsyrunnikov P.G. Palladium catalysts based on alumina modified with REE oxides. *Omsk Scientific Bulletin*, 2013; 1(117): 51-54. (In Russ.)
9. G. A. Parks and P. L. de Bruyn: The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem.*, 1962; 66(6): 967-973.
10. Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. The calculation of composition for mechanical mixture sorbent. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19 (1): 45-51 (In Russ.)
11. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid and Interface Sci*, 2002; 253(1): 77-87.
12. Trueba M., Trasatti S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2005; 3393-3403.
13. Patel M.A., Kar A.S., Raut V.V. Delineating the influence of picolinic acid on Eu(III) sorption by γ -alumina. *Environ Sci Process Impacts*, 2020; 22(2): 329-339.
14. Tan X.L., Wang X.K., Geckeis H., Rabung Th. Sorption of Eu(III) on Humic Acid or Fulvic Acid Bound to Hydrous Alumina Studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS, and Batch Techniques. *Environ Sci Technol*, 2008; 42(17): 6532-6537.
15. Cai Y., Ren X., Lang Y., Liu Z. Retraction: Sequestration and speciation of Eu(III) on gamma alumina: role of temperature and contact order. *Environ Sci Process Impacts*, 2015; 17(11): 1904-1914.
16. Mostalygina L.V., Mostalygin A.G., Kostin A.V. Identifying the point of zero charge of bentonite clay Zyryansky deposits by weight titration. *Bulletin of Kurgan State University. Series: Natural sciences*, 2012; 3 (25): 107-110.
17. Saranov I.A., Niftaliev S.I., Toroptsev V.V., Kuznetsov I.A. Investigation of the quality of water in the process of its purification using ultrafiltration by the method of differential scanning calorimetry *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2021; 83(87): 323-329. (In Russ.)
18. Kotov V.V., Sokolova S.A., Netesova G.A. Condition of water in aromatic polyamide membranes. *Journal of Physical Chemistry*, 2005; 79(10): 1896-1901. (In Russ.)
19. Beguin B., Garbowski E., Primet M. Stabilisation of Alumina by Addition of Lanthanum. *Appl. Catal.* 1991; 75: 119-121.
20. Ahlstrom-Silversand A.F., Odenbrand C.U.I. Combustion of methane over a $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ catalyst, catalyst activity and stability. *Applied Catalysis A: General*, 1997; 153(1-2): 157-175.



21. Dzisko V.A., Karnaukhov A.P., Tarasova D.V. Physico-chemical bases of synthesis of oxide catalysts. Novosibirsk, Nauka. 1978, 384 p. (In Russ.)

22. Williamson W.B., Richmond R.P., Nunan J.G. Palladium and

Platinum/Rhodium Dual-Catalyst NLEV and Tier IIa Close-Coupled Emission Solutions. SAE World Congress, March 5-8, 2001, Detroit, Michigan, SAE Technical Paper Series 2001-01-0923, pp. 1-11.

Информация об авторах / Information about the authors

С.И. Нифталиев – профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, д.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

И.В. Кузнецова – доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

А.Д. Никифорова – ассистент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Д.С. Сугатов – студент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Е.А. Аликин – начальник лаборатории катализаторов, к.х.н., ООО «Экоальянс», Новоуральск, Россия

Е.О. Бакшеев – аспирант кафедры редких металлов и наноматериалов физико-технологического института, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

В.Н. Рычков – профессор кафедры редких металлов и наноматериалов физико-технологического института, д.х.н., Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

S.I. Niftaliev – prof., grand Ph.D (chemistry), department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: niftaliev@gmail.com

I.V. Kuznetsova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

A.D. Nikiforova – Assistant department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: nastyanikifd@gmail.com

D.S. Sugatov – student of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Россия, e-mail: den.sugatov2000@gmail.com

E.A. Alikin – Ph.D. (chemistry), laboratory of catalysts head, Ecoalliance LLC, Novouralsk, Россия, e-mail: alikin@eco-nu.ru

E.O. Baksheev – Ph.D. student of the Department of Rare Metals and Nanomaterials of the Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Россия, e-mail: baksheev@eco-nu.ru

V.N. Rychkov – prof., grand Ph.D (chemistry), Department of Rare Metals and Nanomaterials of the Physics and Technology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Россия, e-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Статья поступила в редакцию 13.04.2023; одобрена после рецензирования 15.08.2023; принята к публикации 06.09.2023.

The article was submitted 13.04.2023; approved after reviewing 15.08.2023; accepted for publication 06.09.2023.