

# ТРАНСФОРМАЦИЯ АМОРФНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО СПИРТА

© 2023 **А.В. Борецкая\***, **М.И. Фарид**, **С.Р. Егорова**, **А.А. Ламберов**

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Статья поступила в редакцию 07.09.2022 г., доработана 24.11.2022 г., принята к публикации 25.11.2022 г.

Широкое применение оксидов алюминия для синтеза гетерогенных катализаторов нефтехимии и нефтепереработки обуславливает необходимость определения факторов, влияющих на эффективность каталитических систем. Однако в литературе не представлены исследования по влиянию аморфного оксида алюминия в составе алюмооксидных катализаторов на показатели каталитической реакции. Как правило, содержание аморфных гидроксидов и оксидов алюминия не паспортизируется, однако их наличие может существенно ухудшить показатели эффективности катализатора. В данной работе методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака были исследованы образцы аморфного оксида алюминия, полученные из двух различных предшественников. Каталитические свойства образцов были изучены в ходе парофазной дегидратации 1-фенилэтанола в стирол. Впервые показано, что трансформация аморфного оксида алюминия в процессе каталитической реакции приводит к снижению конверсии спирта с 84 % (для свежего катализатора) до 64 % (для регенерированного образца). Кристаллизация аморфного оксида алюминия путем высокотемпературной обработки способствует некоторому повышению каталитических показателей. Однако последние не достигают требуемых значений вследствие значительного снижения текстурных характеристик и кислотных свойств поверхности оксида алюминия.

**Ключевые слова:** гетерогенные катализаторы, аморфный гидроксид алюминия,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , бемит, дегидратация спирта.

## Введение

Реализация каталитических процессов нефтехимии и нефтепереработки напрямую связана с применением оксидов алюминия, используемых в качестве адсорбентов [1, 2] и катализаторов [3–7]. Широкий спектр применения оксидов алюминия обусловлен существованием различных кристаллических модификаций с характерными текстурными характеристиками, кислотно-основными свойствами поверх-

ности, структурой и дефектами кристаллической решетки и термостабильностью [8, 9].

Как правило, оксиды алюминия получают термической обработкой их гидроксидов. Это превращение носит топотактический характер [10, 11], поэтому характеристики оксидов алюминия определяются кристаллической структурой и морфологическими свойствами исходного гидроксида алюминия и, соответственно, способом его получения. В зависимости от условий синтеза возможно формирование как кристаллических (бемит, байерит) фаз, так и аморфных веществ [12, 13]. Последние, в большинстве случаев являются сопутствующими, и их количество наиболее вариативно от синтеза к синтезу. Это существенным образом сказывается на воспроизводимости таких важнейших показателей, как текстурные, кислотные и каталитические показатели. Однако данные вопросы не отражены в литературных источниках.

**Борецкая А.В.** – канд. хим. наук, ст. научный сотрудник.  
E-mail: ger-avg91@mail.ru

**Фарид М.И.** – ведущий инженер.  
E-mail: mostafaepri2013@gmail.com

**Егорова С.Р.** – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник, доцент.  
E-mail: segorova@rambler.ru

**Ламберов А.А.** – д-р техн. наук, проф.  
E-mail: lamberov@list.ru

Получение гидроксидов алюминия сводится к реакциям гидролиза соединений алюминия. Ступенчатый гидролиз солей алюминия приводит к образованию аморфных веществ, стабилизированных продуктами неполного гидролиза — основными солями алюминия [14]. В зависимости от условий реакции аморфный алюмогидроксидный гель полностью или частично может переходить в кристаллические гидроксиды [15]. Термическое разложение основных солей алюминия также приводит к формированию аморфного оксида алюминия [16]. Контролировать содержание аморфных соединений (как в гидроксидах, так и оксидах алюминия) в промышленном масштабе достаточно сложно. В связи с этим образцы часто представляют собой фазово неоднородную систему, состоящую из кристаллической фазы и аморфного вещества. В свою очередь, отличия температур фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия и бемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обуславливают фазовую неоднородность в низкотемпературных модификациях оксида алюминия. Трансформация аморфного оксида алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при температурах более 700 °С [17]. Как правило, для получения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  гидроксиды алюминия подвергают термообработке в диапазоне от 450 до 550 °С, поэтому в результате формируется многофазная система, включающая как аморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые характеризуются различными текстурными и кислотно-основными свойствами, что и ухудшает воспроизводимость продуктов на их основе. Это особенно важно для «тонких» процессов, таких как селективное гидрирование пиролизных фракций, дегидратация спиртов и скелетная изомеризация олефинов.

Содержание аморфных веществ не регламентируется в сопроводительной документации. Одной из причин этого является непонимание вклада аморфных соединений алюминия в эксплуатационные показатели катализатора. Как минимум стоит учитывать, что аморфное вещество, локализованное в каркасе пористой системы кристаллической фазы, в результате терморазложения обеспечивает большую усадку гранул. Другой причиной является сложность идентификации аморфной составляющей. Качественно о ее присутствии в гидроксиде алюминия можно судить по гало на дифрактограмме, снимкам ПЭМ, потере массы на ТГ-кривой в ходе фазового превращения в аморфный оксид в области 200—350 °С (при отсутствии байерита) или экзоэффекту фазового превращения в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в высокотемпературной области (>700 °С) на ДСК-кривой. Однако

обнаружить аморфный оксид алюминия даже качественно в составе кристаллического достаточно сложно. Не во всех системах он проявляется сигналом пентакоординированного катиона алюминия на спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в области 32 м.д. [18—20], а экзоэффект на ДСК-кривой может быть не выявлен в случае наличия аморфного гидроксида алюминия менее 50 мас.% либо уширенного эффекта низкой интенсивности.

Ранее нами был предложен метод идентификации аморфного оксида алюминия в составе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [21] и показано влияние аморфного оксида алюминия в составе алюмопалладиевого катализатора на структурные, электронные и каталитические свойства активной фазы [22].

Цель данной работы заключалась в изучении свойств и вклада аморфного оксида алюминия в параметры пористой системы, кислотные свойства поверхности и каталитические характеристики. Для этого были исследованы аморфные соединения алюминия. Показаны отличия текстурных и кислотных характеристик и термостабильности в ходе каталитической реакции парофазной дегидратации ароматического спирта на фазово неоднородном и монофазном оксиде алюминия.

## Экспериментальная часть

### Объекты исследования и синтеза на их основе

Предшественниками аморфных оксидов алюминия являлись аморфные гидроксиды алюминия, Al-NA и Al-IP, полученные разными способами. Образец Al-NA был синтезирован в лабораторных условиях по технологии осаждения из растворов нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (125 г/л) и водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 мас.%). Температура осаждения составляла 20 °С. В раствор нитрата алюминия вводили раствор аммиака до  $\text{pH} = 6,1$ . Далее гель фильтровали с применением вакуумного насоса и промывали дистиллированной водой комнатной температуры. Осадок сушили при 105 °С в течение 2 ч. Образец Al-IP был получен в результате гидролиза высококишлого изопропилата алюминия (ИПА) в воде (массовое соотношение 1 : 5) при комнатной температуре. Для получения оксидов алюминия продукты осаждения и гидролиза были обработаны в изотермических условиях при температурах 550 и 750 °С (скорость нагрева 3 °С/мин) в течение 2 ч в муфельных печах (атмосфера окружающей среды). В наименовании оксидов алюминия указана температура их получения.

Например, «Al-NA550» обозначает продукт, полученный путем осаждения из нитрата алюминия с последующей термообработкой при 550 °С.

### **Физико-химические методы исследования**

Анализ твердых образцов методом совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) проводили с использованием термоанализатора STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в диапазоне 30—1000 °С в корундовых тиглях. Измерения проводили в динамической атмосфере аргона (75 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Элементный CHNS/O-анализ осуществляли на приборе PE 2400-II (Perkin Elmer, США). В качестве стандарта использовали ацетанилид. Параметры рабочего режима: газ-носитель — гелий, температура окисления — 925 °С, температура восстановления — 640 °С. Точность результатов  $\pm 1$  %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Japan) с детектором D/teX Ultra с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (40 кВ, 15 мА, длина волны — 1,5406 Å) в области  $2\theta$  от 2 до 100 ° с шагом 0,02 ° и временем экспозиции в каждой точке 0,24 с.

Площадь удельной поверхности  $S$  методом БЭТ и объем пор  $V$  оценивали на анализаторе ASAP 2400 (Micromeritics, США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Дегазацию гидроксидов алюминия проводили при 150 °С, оксидов алюминия — при 250 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты объема пор и его распределения от диаметра пор осуществляли по десорбционной ветви изотермы по стандартной процедуре Баррета — Джойнера — Хайленды. Точность измерений  $\pm 5$  %.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) гидроксидов алюминия осуществляли с использованием электронного микроскопа NT7700 Excellence (Hitachi, Япония). Навеску предварительно диспергировали ультразвуком в спирте. Затем 10 мкл суспензии помещали на 3-мм медную сеточку с подложкой формвар/углерод и сушили при комнатной температуре. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 80 кВ.

Исследование кислотных свойств поверхности оксидов алюминия выполнялось методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) на приборе AutoChem 2950 HP (Micromeritics, США) в кварцевом реакторе. Оксиды алюминия предварительно дегазировали в токе воздуха 2 ч при 550 °С,

далее охлаждали в токе гелия до комнатной температуры и выдерживали 30 мин. После охлаждения подавали смесь ( $\text{NH}_3 : \text{He} = 1 : 1$ ) в течение 30 мин при комнатной температуре. Для десорбции слабосвязанного аммиака образец продували гелием в течение 1 ч при 100 °С. Затем проводили анализ: образец нагревали от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин. Точность определения температуры десорбции составляет  $\pm 5$  %. ТПД-профиль представлял собой кривую изменения скорости десорбции аммиака от температуры. Посредством деконволюции полученной кривой на гауссовы компоненты были получены пики, площадь под которыми была пропорциональна концентрации кислотных центров. Пики с максимумами в диапазонах 100—230; 230—450 и  $\geq 450$  °С соответствовали слабым, средним и сильным кислотным центрам соответственно [23] на основании корреляции с энергией десорбции аммиака ( $E_d$ ) [24]. Погрешность вычисления концентрации кислотных центров  $\pm 5$  %.

Регистрацию спектров  $^{27}\text{Al}$  твердотельного ЯМР проводили на спектрометре Avance II 500 (Bruker, Германия) на частоте 130,32 МГц. Спектры регистрировали при вращении образцов под магическим углом с частотой 5 кГц. Стандартным раствором (0,2 моль/л  $\text{AlCl}_3$ ) заполняли капилляр с внутренним диаметром 0,8 мм, внешним — 1,35 мм. Внутренний диаметр ампулы — 4,2 мм. Температура — 25 °С. Импульсы прямоугольные длительностью 8 мкс и мощностью 80 Вт (угол поворота менее 90 °), релаксационная задержка — 1 с. Число накоплений — 400—800; ширина спектра — 504,8 м.д. Обработку спектра проводили с применением цифровой экспоненциальной фильтрации с константой LB = 3 Гц. Погрешность химического сдвига  $\pm 0,05$  м.д.

### **Проведение каталитических испытаний**

Тестирование образцов оксида алюминия в реакции парофазной дегидратации 1-фенилэтанола (1-ФЭТ) в стирол осуществляли в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме при температуре 250 °С, объемной скорости подачи сырья  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  и мольном соотношении сырье : пар, равном 1 : 1, при объеме загруженного катализатора 10 см<sup>3</sup>. Анализ углеводородного состава исходной смеси и продуктов реакции осуществлялся с помощью автоматизированного хроматографического комплекса «Хромос ГХ-1000» («ХРОМОС Инжиниринг», Россия).

Конверсию спирта ( $X$ , %) и селективность по сти-

ролу ( $S$ , %) рассчитывали по формулам (1) и (2), соответственно:

$$X = \frac{\sum N_{1\text{-ФЭТ в сырье}} - \sum N_{1\text{-ФЭТ в продуктах}}}{\sum N_{1\text{-ФЭТ в сырье}} \cdot 100 \%}, \quad (1)$$

$$S = \frac{\sum N_{\text{стирол в продуктах}} - \sum N_{\text{стирол в сырье}}}{\sum N_{1\text{-ФЭТ в сырье}} - \sum N_{1\text{-ФЭТ в продуктах}} \cdot 100 \%}. \quad (2)$$

Окислительную регенерацию отработавших в процессе дегидратации 1-ФЭТ образцов оксида алюминия проводили в реакторе при 525 °С в атмосфере воздуха в течение 1 ч.

## Обсуждение результатов

### Морфология, текстурные характеристики и кислотные свойства аморфных соединений алюминия

Для исследования свойств аморфных веществ и их влияния на каталитические характеристики алюмооксидных систем нами были проанализированы аморфные соединения алюминия, полученные в результате осаждения нитрата алюминия и гидролиза изопропилата алюминия.

На рис. 1 представлены кривые ТГ/ДСК-анализа исходных гидроксидов алюминия Al-NA и Al-IP. Первый эндотермический эффект на ДСК-кривых и соответствующий пик потери массы ( $\Delta m$ ) на ДТГ-кривых обусловлены удалением физически сорбированной воды. При этом для Al-IP (см. рис. 1, б) первый эффект шире и достигает 200 °С, вероятно, вследствие наложения эффекта дегидратации аморфного гидроксида алюминия. Следующие эффекты на ДСК-кривых образцов до 550 °С обусловлены разложением продуктов гидролиза солей алюминия. В случае Al-NA эндотермические эффекты в области 150–550 °С сопровождаются потерей массы, равной 41,5 %, и обусловлены разложением основных солей алюминия различного состава [25] до аморфного оксида алюминия (рис. 2). Так, согласно результатам элементного анализа, в гидроксиде алюминия содержится 4,6 мас.% азота, который полностью удаляется в ходе получения Al-NA550.

Для Al-IP наблюдается экзотермический эффект на ДСК-кривой при 271 °С ( $\Delta m = 2,1$  %), переходящий в эндотермический ( $\Delta m = 1,6$  %). Данное явление можно связать с разложением продуктов неполного гидролиза ИПА или его непрореагировавшего остатка [26] до аморфного оксида алюминия (см. рис. 2) с выделением воды в ходе этих реакций. Содержание

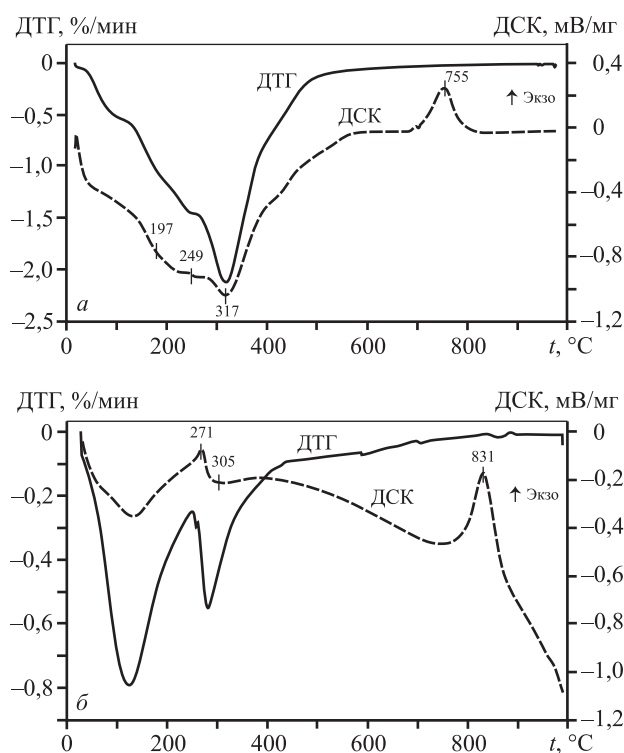


Рис. 1. ТГ/ДСК-кривые гидроксидов алюминия Al-NA (а) и Al-IP (б)

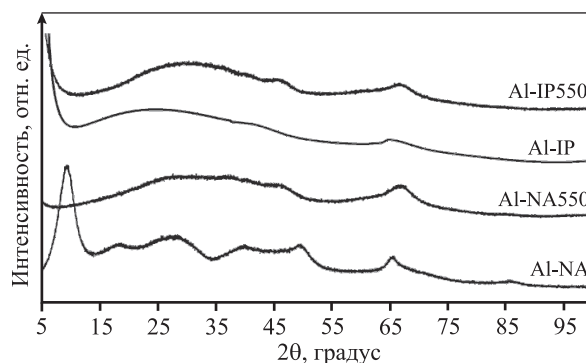


Рис. 2. Дифрактограммы гидроксидов алюминия Al-NA и Al-IP и соответствующих оксидов алюминия

углерода в Al-IP составляет 0,9 мас.% и не идентифицируется в оксиде алюминия.

Эндотермические эффекты фазового превращения бемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в области 350–550 °С на ДСК-кривых обоих образцов отсутствуют. Экзотермические эффекты в высокотемпературной области относятся к фазовому превращению аморфного оксида алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На дифрактограммах гидроксидов алюминия Al-NA и Al-IP и соответствующих оксидов присутствует ярко выраженное аморфное гало в области  $2\theta$

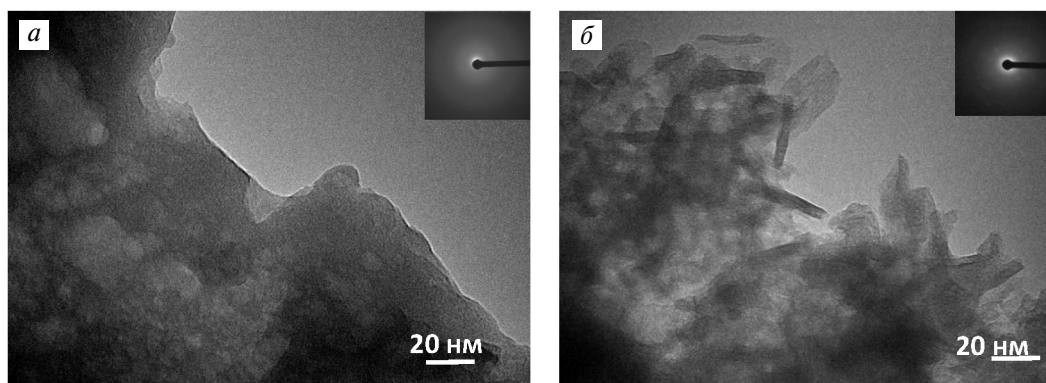


Рис. 3. Снимки ПЭМ и картины дифракции медленных электронов образцов гидроксида алюминия Al-NA (а) и Al-IP (б)

от 10 до  $\sim 50^\circ$  (см. рис. 2), что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии веществ [17, 27, 28].

Присутствие основных солей алюминия в Al-NA может обуславливать рефлекс на дифрактограмме, однако наблюдаемый набор рефлексов не соответствует какому-либо соединению из базы данных по порошковой дифракции. Аморфное состояние Al-NA подтверждают снимок ПЭМ и картина микродифракции медленных электронов (рис. 3, а).

Согласно снимку ПЭМ, данный образец представляет собой непористый материал, вероятно, вследствие заполнения пористой системы основными солями алюминия. По данным низкотемпературной адсорбции азота, площадь удельной поверхности составляет  $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объем пор  $< 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ .

По мере дегидратации образца Al-NA до  $550^\circ\text{C}$  разложение основных солей способствует высвобождению пор и формированию микро- и мезопорис-

той системы. Для последней характерна изотерма адсорбции IV типа (рис. 4, а). Петля гистерезиса типа H2 может быть обусловлена наличием бутылкообразных пор с неупорядоченной пористой системой [29]. Горизонтальный участок на десорбционной ветви изотермы адсорбции говорит об узком распределении частиц по размеру, что отчетливо отражается на КРПР (см. рис. 4, б) с максимумом при 3,4 нм. Пересечение прямолинейного участка  $t$ -графика (см. рис. 4, в) с положительной осью ординат обусловлено присутствием микропор, а отклонение от прямолинейного участка вниз в области  $t \geq 0,5 \text{ нм}$  — присутствием больших полостей [30].

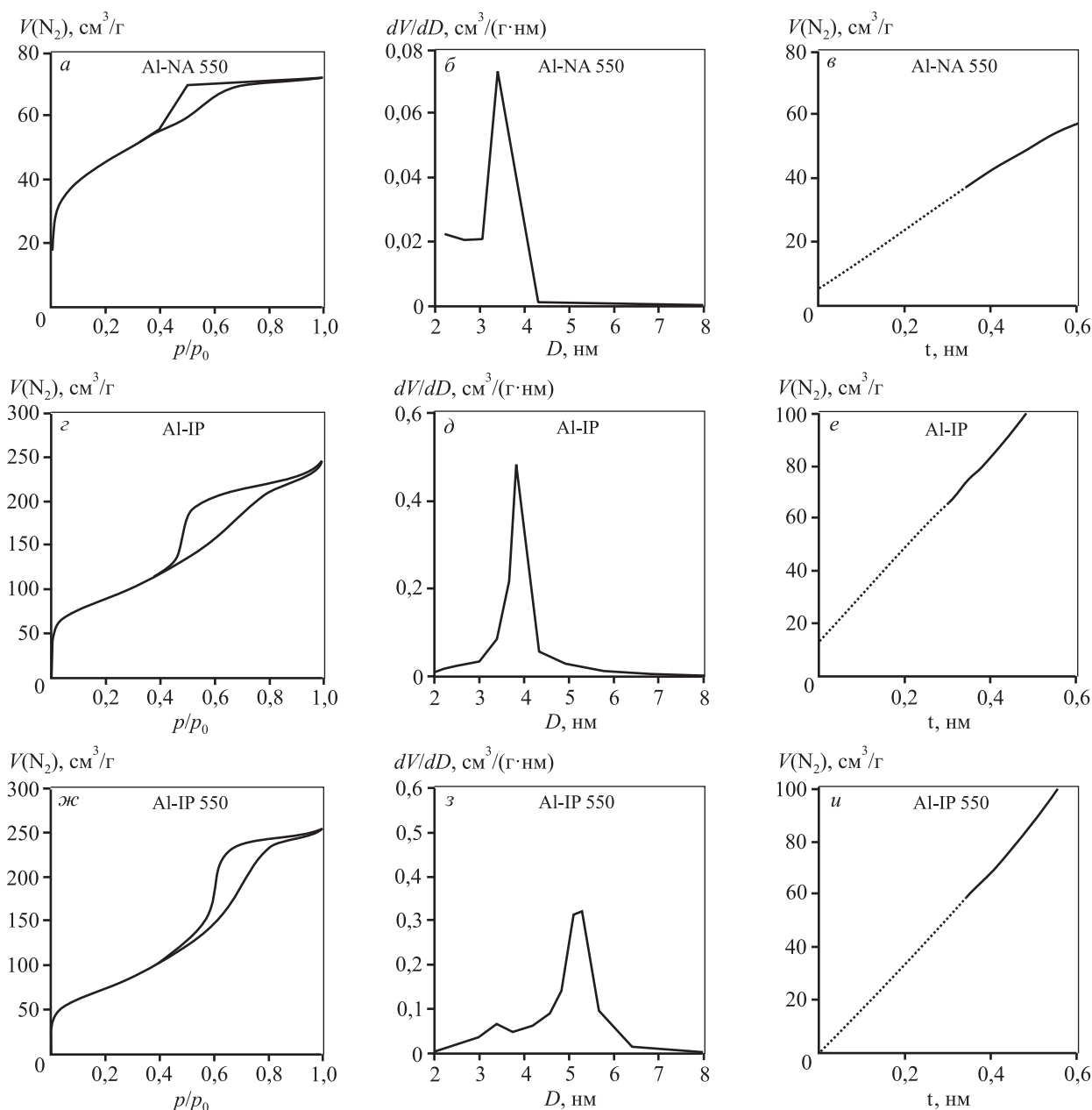
Для Al-IP и Al-IP550 также получены изотермы адсорбции IV типа с петлей гистерезиса H2 (см. рис. 4, г, ж). Необходимо отметить, что данный тип петли гистерезиса не всегда сопоставим с формой пор [31]. Так, на снимке ПЭМ для Al-IP заметны хаотич-

Таблица 1

**Фазовый состав и параметры пористой системы образцов**

Образец	Фазовый состав	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ (доля пор, %)		Максимум на КРПР*, нм
				3–5 нм	>5 нм	
Al-NA550	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}}$	175	0,18	0,17 (96)	0,01 (4)	3,4
Al-NA750	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	113	0,16	0,15 (95)	0,01 (5)	3,7
Al-IP	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}}$	322	0,38	0,27 (73)	0,11 (27)	3,8
Al-IP550	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}}$	277	0,40	0,13 (32)	0,27 (68)	5,1
Al-IP550 после регенерации	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181	0,31	0,19 (61)	0,12 (39)	3,7 6,2

\* Кривая распределения пор по размерам.



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции (*а, з, ж*), кривые распределения пор по размерам (*D* – диаметр) (*б, д, з*) и *t*-графики (*в, е, и*) образцов Al-NA550, Al-IP и Al-IP550

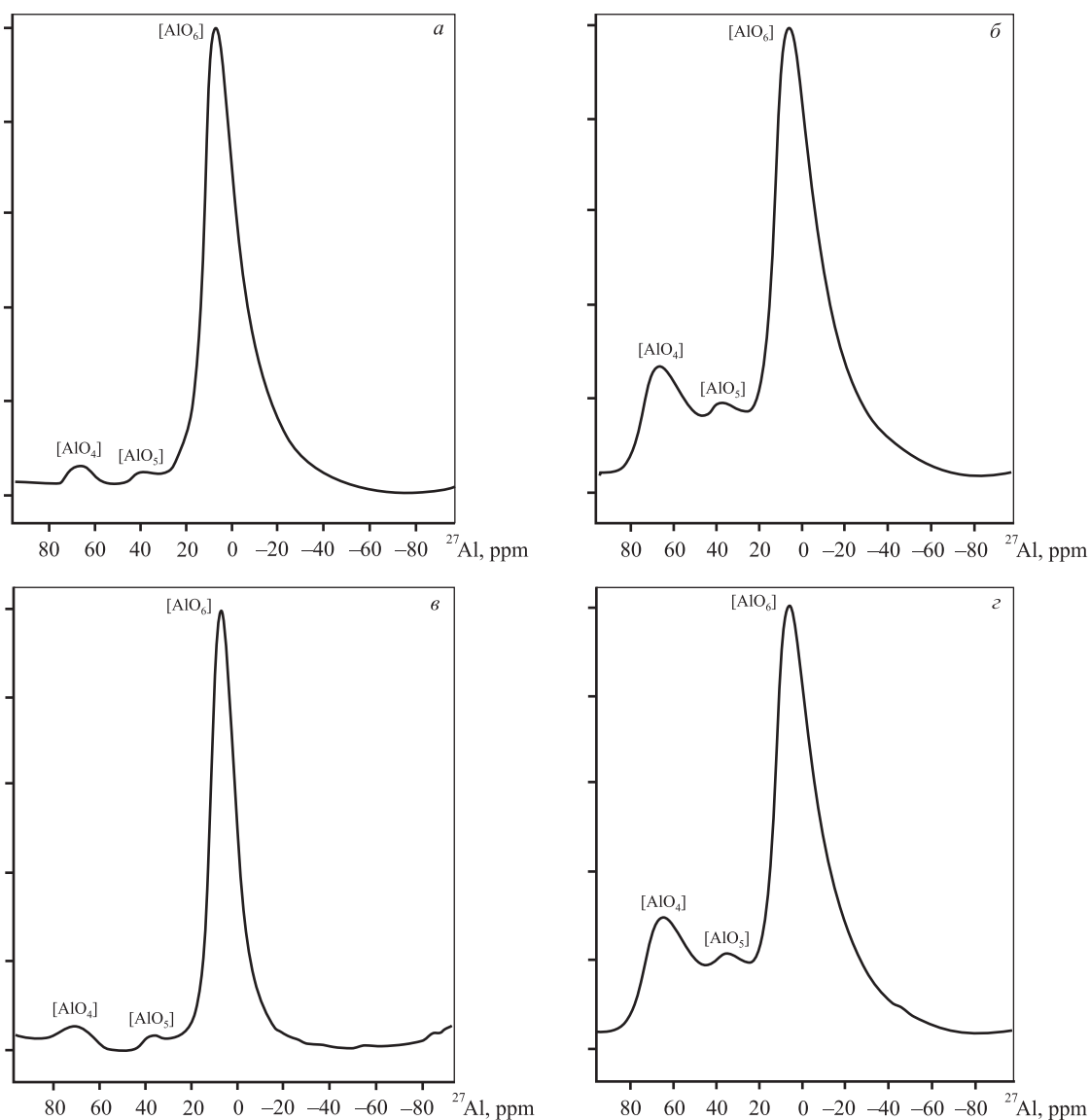
но расположенные иглоподобные и пластинчатые частицы длиной  $\approx 10$ – $15$  нм и пластины со сторонами длиной  $8$ – $10$  нм (см. рис. 3, б). На картине микродифракции медленных электронов также отсутствуют рефлексы кристаллической фазы (см. рис. 3, б). Вероятно, такая форма частиц гидроксида алюминия обусловлена природой его предшественника. Замещение функциональных групп ИПА во время гидролиза происходит через образование алюмооксидов, которые представляют собой бемитоподобные структуры с частицами стержнеподобной формы или

тонких пластин [32, 33]. Это, вероятно, способствует высоким значениям площади удельной поверхности в образце Al-IP (табл. 1). По данным *t*-графика (см. рис. 4, е), в образце Al-IP также присутствуют микропоры. В результате дегидратации данного аморфного гидроксида алюминия в аморфный оксид при  $550$  °C происходит смыкание мелких пор, что наблюдается в снижении интенсивности кривой распределения пор по размерам и смещении максимума на ней в сторону больших значений (см. рис. 4, д, з), а также пересечении *t*-графика с началом координат (см. рис. 4, и).

Таблица 2

**Концентрация кислотных центров (к.ц.) на поверхности оксидов алюминия по данным ТПД NH<sub>3</sub>**

Образец	Распределение к.ц. по силе, мкмоль NH <sub>3</sub> /г (доля, %)			
	Слабые $E_d < 100$ кДж/моль	Средние $100 \leq E_d < 140$ кДж/моль	Сильные $E_d \geq 140$ кДж/моль	$\Sigma$ к.ц.
Al-IP550	151 (23)	428 (65)	74 (12)	653
Al-IP550 после регенерации	63 (25)	149 (58)	45 (17)	257
Al-NA550	99 (50)	78 (39)	23 (11)	200
Al-NA750	53 (25)	136 (65)	20 (10)	209



**Рис. 5.** Спектры <sup>27</sup>Al ЯМР-анализа Al-NA (а), Al-NA550 (б), Al-IP (в) и Al-IP550 (г)

Уменьшение площади удельной поверхности с 322 до 277 м<sup>2</sup>/г обусловлено увеличением размеров частиц в результате агрегации мелких.

В спектрах ЯМР <sup>27</sup>Al (рис. 5, а, в) наряду с характерным для гидроксидов алюминия 6-координированным атомом алюминия в области химических сдвигов δ = 8 м.д. обнаружены пики при δ = 41±43 и δ = 62±68 м.д. соответствующих атомам алюминия в тетра- и пента-координации в составе аморфных веществ [17]. В соответствующих оксидах алюминия интенсивность пиков 4- и 5-координированных атомов алюминия увеличивается (см. рис. 5, б, г).

Наличие высокодисперсных частиц в оксиде алюминия Al-IP550 способствует высокой концентрации кислотных центров, по данным ТПД NH<sub>3</sub> (табл. 2), которая в 3 раза больше, чем для Al-NA550, и достигает 653 мкмоль/г. Преобладающее количество (65 %) последних приходится на кислотные центры средней силы.

### Термостабильность аморфного оксида алюминия в условиях каталитической реакции

При использовании алюмооксидных носителей и катализаторов важно учитывать их стабильность в условиях каталитического процесса.

Среди исследуемых образцов аморфный оксид алюминия Al-IP550 демонстрировал наиболее высокие показатели конверсии 1-ФЭТ и селективности по стиролу, однако нестабильные во времени реакции (рис. 6).

Вероятно, снижение каталитических показателей обусловлено частичным превращением аморфного оксида алюминия в парофазной реакционной среде в бемит:  $2\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\gamma\text{-AlOOH} + \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Am}}$ .

В свою очередь, проведение окислительной регенерации при 525 °С отработавшего образца способствовало формированию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $2\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , что подтверждается появлением соответствующих рефлексов на дифрактограмме (PDF card 00-029-0063) (рис. 7, а). Однако аморфное гало на дифрактограмме по-прежнему присутствует.

Со стороны текстурных характеристик после регенерации катализатора площадь удельной поверхности и объем пор снизились на 35 и 23 % соответственно (см. табл. 1). Доля пор размером 3–5 нм возросла, на кривой распределения пор по размерам появился максимум при 3,7 нм, вероятно, в результате кристаллизации небольших частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Показатели конверсии спирта для регенерированного образца значительно ниже (рис. 6), вероятно, вследствие более низкой (в 2,5 раза) концентрации кислотных центров на поверхности образца (см. табл. 2), обуславливающих активность катализатора. При этом показатели конверсии продолжают снижаться со временем реакции, возможно, по причине продолжения фазового превращения оставшегося аморфного оксида алюминия. Как правило, при низкой степени превращения субстрата, в нашем случае спирта, минимизируется протекание и побочных процессов, вследствие чего можно наблюдать повышение селективности по стиролу для Al-IP550 после регенерации (рис. 6).

Значения конверсии 1-ФЭТ и селективности по стиролу на Al-NA550 наименьшие и не превышают 40 и 85 % (рис. 8) соответственно. Такое различие при сравнении с Al-IP550 возможно в результате присутствия более низкой (в 3 раза) концентрации поверхностных кислотных центров, 50 % из которых приходится на долю слабых по силе центров. В то же время

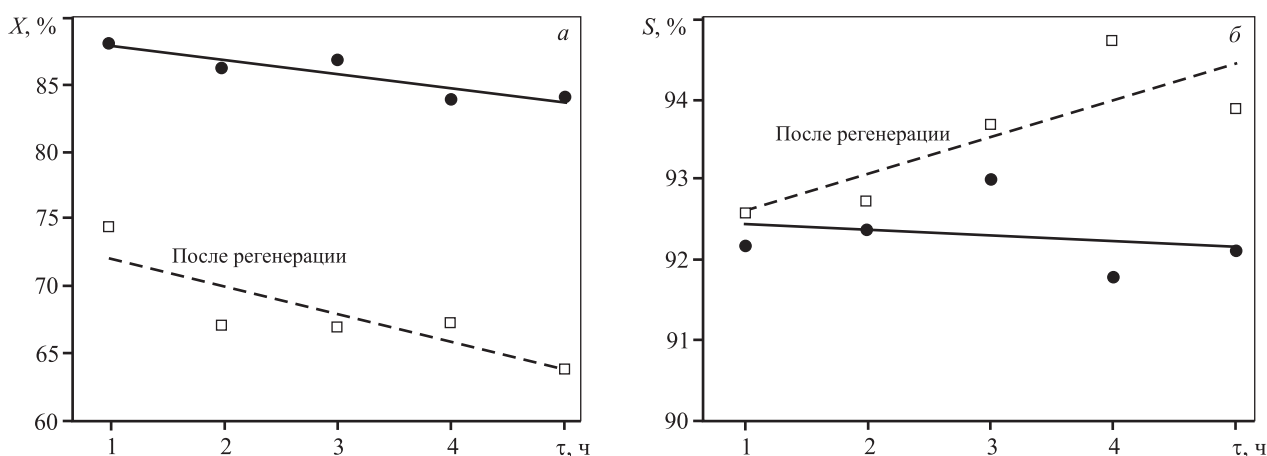


Рис. 6. Результаты каталитических испытаний свежего катализатора Al-IP550 и после регенерации



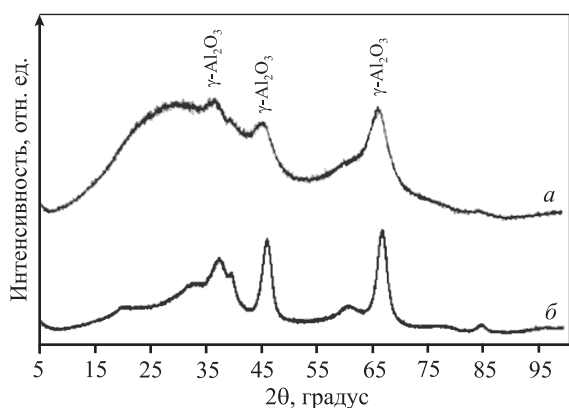


Рис. 7. Дифрактограммы после регенерации Al-IP550 (а) и Al-NA750 (б)

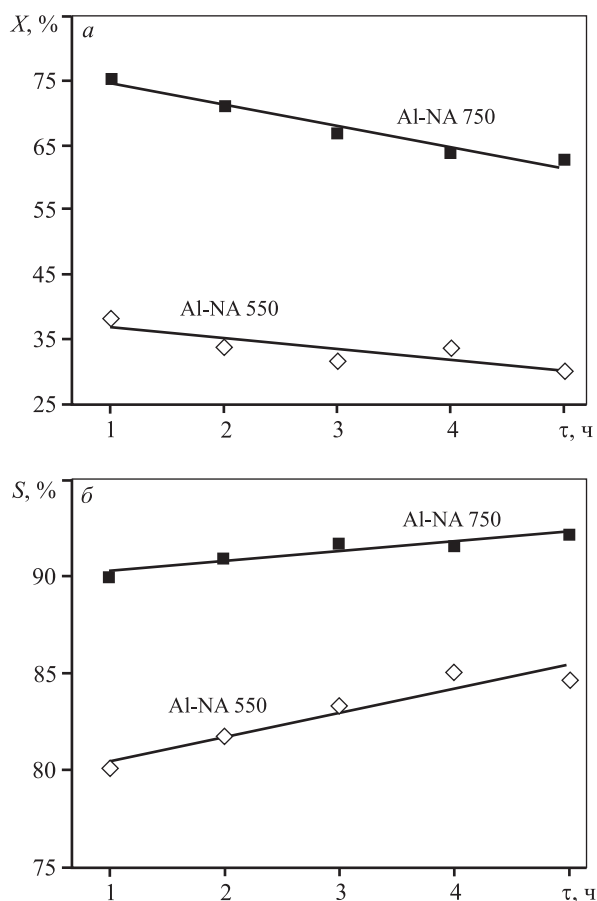


Рис. 8. Результаты каталитических испытаний Al-NA550 и Al-NA750

площадь удельной поверхности и объем пор образца Al-NA550 меньше на 37 и 55 % соответственно.

Увеличение температуры обработки Al-NA с 550 до 750 °С способствовала получению монофазного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7, б) и уменьшению площади удельной поверхности со 175 до 113 м<sup>2</sup>/г (см. табл. 1) без суще-

ственного изменения суммарной концентрации кислотных центров (см. табл. 2). При этом увеличение доли кислотных центров средней силы и формирование монофазного кристаллического оксида алюминия могло способствовать повышению показателей конверсии 1-ФЭТ и селективности по стиролу (см. рис. 8). Однако данные показатели не достигают требуемых значений, предъявляемых к катализаторам данного процесса:  $X \geq 95$  % и  $S \geq 96$  %.

## Выводы

Аморфный оксид алюминия претерпевает фазовые превращения в ходе каталитической реакции и окислительной регенерации катализатора, существенно снижая показатели его эффективности.

Кристаллизация аморфного оксида алюминия при 750 °С увеличивает показатели эффективности работы катализатора, однако абсолютные значения нестабильны и ниже, чем для образца с более высокой площадью удельной поверхности и концентрацией поверхностных кислотных центров.

Остается актуальной разработка монофазного оксида алюминия с достаточно высокими значениями площади удельной поверхности, объема пор и концентрации кислотных центров на его поверхности.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

## Литература

1. Wang X., Pan D., Xu Q., He M., Chen S., Yu F., Li R. // Mater. Lett. 2014. V. 135. P. 35-38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.133>
2. Lesaint C., Glomm W. R., Borg Ø., Eri S., Rytter E., Øye G. // Appl. Catal. A Gen. 2008. V. 351. N 1. P. 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.008>
3. Kim S.-M., Lee Y.-J., Bae J. W., Potdar H.S., Jun K.-W. // Appl. Catal. A Gen. 2008. V. 348. P. 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.032>
4. Enger B.C., Fossan Å.-L., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2011. V. 284. P. 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.008>
5. Vincent M.J., Gonzalez R.D. // Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 217. P. 143-156. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00586-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00586-5)
6. Ламберов А.А., Халилов И.Ф., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М. // Катализ в промышленности. 2013. № 5. С. 29-38.
7. Sifontes Á.B., Gutierrez B., Monaco A., Yanez A., Díaz Y., Méndez F.J., Llovera L., Cañizales E., Brito J.L. // Biotechnol. Rep. 2014. V. 4. P. 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.07.001>
8. Toledo R., Sánchez B., Porras R., Ramírez F., Larios P., Rami-

- rez M., Rosales M. // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2018. V. 16. N. 11. P. 20170141. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0141>
9. Trueba M., Trasatti S.P. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 17. P. 3393–3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
10. Krokidis X., Raybaud P., Gobichon A.E., Rebours B., Euzen P., Toulhoat H. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 5121. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>
11. Pigeon Th., Chizallet C., Raybaud P. // *J. Catal.* 2022. V. 405. P. 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.011>
12. Shancita I., Campbell L.L., Wu Ch.-Ch., Aquino A.J.A., Walck S.D., Tunega D., Pantoya M.L. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 15017–15026. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02663>
13. He F., Li W., Panga T., Zhou L., Wang Ch., Liu H., Li M., He X. // *Ceram. Intern.* 2022. V. 48. P. 18035–18047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.212>
14. Giacobello F., Mollica-Nardo V., Foti C., Celeste Ponterio R., Saija F., Trusso S., Sponer J., Cassone G., Giuffrè O. // *Liquids.* 2022. V. 2. P. 26–38. <https://doi.org/10.3390/liquids2010003>
15. Mohammadi M., Khodamorady M., Tahmasbi B., Bahrami K., Ghorbani-Choghamarani A. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 97. P. 1–78.
16. Yang Y., Wang N., Pang X., Yasinskiy A., Tan Y., Yu J., Wang Zh., Shi Zh. // *J. Mater. Res. & Technol.* 2021. V. 15. P. 6640–6646. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.099>
17. Mavrič A., Fanetti M., Mali G., Valant M. // *J. Non-Crystal. Solids.* 2018. V. 499. P. 363–370. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.055>
18. Oka Y., Takahashi T., Okada K., Iwai S.-I. // *J. Non-Crystal. Solids.* 1979. V. 30. N. 3. P. 349. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90172-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90172-8)
19. El-Mashri S.M., Jones R.G., Forty A.J. // *Philos. Mag. A.* 1983. V. 48. P. 665. <https://doi.org/10.1080/01418618308236536>
20. Campbell T., Kalia R.K., Nakano A., Vashishta P., Ogata S., Rodgers S. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 4866. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4866>
21. Boretskaya A., Il'yasov I., Lamberov A., Popov A. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 496. N. 1. P. 143635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143635>
22. Boretskaya A., Il'yasov I., Popov A., Lamberov A. // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 19. P. 100387. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100387>
23. Bhogeswararao S., Srinivas D. // *J. Catal.* 2015. V. 327. P. 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.018>
24. Shen J., Cortright R. D., Chen Y., Dumesic J.A. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 8067–8073.
25. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Липина Е.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 31–36. <http://https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5599>
26. Sovar M.-M., Samélor D., Gleizes A.N., Vahlas C. // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. P. 9159–9162. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.063>
27. Khosravi M.M., Andrus M.B., Burt S.R., Woodfield B.F. // *Polyhedron.* 2013. V. 62. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.06.019>
28. Wang Zh., Wu W., Bian X., Wu Y. // *Green Process Synth.* 2016. 5. 305–310.
29. Xu L., Zhang J., Ding J., Liu T., Shi G., Li X., Guo R. // *Minerals.* 2020. V. 10. N. 1. P. 72. <https://doi.org/10.3390/min10010072>
30. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука; Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
31. Yurdakal S., Garlisi C., Özcan L., Bellardita M., Palmisano G. *Heterogeneous Photocatalysis.* Ed. by Marci G., Palmisano L. Netherlands: Elsevier, 2019. P. 87. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64015-4>
32. Shafi K.V.P.M., Ulman A., Lai J., Yang N.L., Cui M.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. N. 14. P. 4010–4011. <https://doi.org/10.1021/ja0213625>
33. Landry C.C., Pappé N., Mason M.R., Apblett A.W., Tyler A.N., MacInnes A.N., Barron A.R. // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. P. 331–341. <https://doi.org/10.1039/JM9950500331>