

## ПАЛЛАДИЙ, НАНЕСЕННЫЙ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© Д. И. Ягудин, Э. А. Каралин\*, М. А. Бочков, Г. Г. Елиманова, Х. Э. Харлампыди

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

\* E-mail: karalin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2024 г.

После доработки 19 июля 2024 г.

Принята к публикации 19 июля 2024 г.

*Синтезирован палладиевый катализатор корочкового типа с использованием в качестве носителя гидротермально модифицированного гранулированного оксида алюминия. Катализатор охарактеризован следующими методами: механическая прочность гранул на раздавливание, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, атомно-эмиссионная спектроскопия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом. Проведена оценка активности катализатора в реакциях гидрирования двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1,  $\alpha$ -метилстирол) в интервале температур 28–270°C, гидрирования ароматического кольца ( $\alpha$ -метилстирол) в интервале температур 170–270°C, дегидратации третичного спирта (трет-бутанол) в интервале температур 100–200°C. Установлено наличие у катализатора бифункциональной активности: гидрирующей и дегидратирующей.*

Ключевые слова: катализатор; палладий; оксид алюминия; гидротермальная модификация; гидрирующая активность; дегидратирующая активность; двойная связь; ароматическое кольцо; третичный спирт

DOI: 10.31857/S0044461824020063; EDN: SGFALR

Гидрогенолиз (деструктивное гидрирование) — реакция расщепления связи C—X (X = C, N, S, O, P, Si, галогены) под действием H<sub>2</sub> с одновременным присоединением его по концам разорвавшейся связи — широко применяется в нефтепереработке и нефтехимии. Примером промышленной технологии, одна из стадий которой основана на реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола до изопропилбензола, является разработанная компанией Sumitomo Chemical Company кумольная технология получения оксида пропилена. Данная технология может быть интегрирована с реализованным в России процессом со-

вместного получения фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола.

Реакция гидрогенолиза диметилфенилкарбинола является последовательной двустадийной (дегидратация диметилфенилкарбинола с образованием  $\alpha$ -метилстирола и H<sub>2</sub>O с последующим присоединением H<sub>2</sub> к двойной связи олефина), где лимитирующей стадией является реакция дегидратации спирта [1]. В обзоре [2] оговариваются два подхода к осуществлению реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола (в первом случае реакции дегидратации и гидрирования протекают на разных катализаторах, во втором

используется один бифункциональный катализатор) и отмечается, что в качестве катализатора дегидратации или носителя бифункциональных катализаторов во многих случаях применяются низкотемпературные модификации  $Al_2O_3$ . Гидрогенолиз осуществляется в гетерофазной системе (газ–жидкость), сырье — фракция с концентрацией диметилфенилкарбинола ~20–25 мас% (основной компонент — изопропилбензол), интервал рабочих температур 180–230°C, давлений 1–4 МПа, конверсия диметилфенилкарбинола ~100% [2, 3].

В условиях гидротермальной обработки (конденсированная  $H_2O$ ,  $T > 130^\circ C$ ,  $P > 1$  атм) низкотемпературные модификации  $Al_2O_3$  быстро переходят в  $Al(OH)_3$  и  $Al(OH)_2$  со значительным изменением не только фазового состава, но и морфологии, что в свою очередь приводит к резкому изменению пористой структуры [4]. Показано, что в случае нанесенных на  $Al_2O_3$  катализаторов такая трансформация носителя сопровождается снижением активности [5, 6].

При содержании диметилфенилкарбинола в сырье ~1.5–1.8 моль·кг<sup>-1</sup> концентрация в реакционном потоке  $H_2O$ , выделяющейся в целевой реакции, может превышать 3 мас%. Ранее нами показано, что такого количества  $H_2O$  в преимущественно углеводородном растворе достаточно для быстрой гидратации  $\gamma-Al_2O_3$ , и предложен способ повышения гидротермальной стабильности коммерческих гранулированных образцов  $Al_2O_3$  путем гидротермальной обработки в конденсированной  $H_2O$  при повышенных температурах и давлениях [7].

Катализаторы, синтезированные с использованием в качестве носителя гидротермально модифицированного  $Al_2O_3$ , могут быть использованы для гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола. В качестве компонентов с гидрирующей функцией в патентах заявлены различные металлы: Cu, Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Pd. Однако для селективного гидрирования  $\alpha$ -метилстирола до изопропилбензола в промышленности используют только катализаторы на основе Pd, например, палладиевый алюмооксидный катализатор 0.5% Pd/Al 5637 E 1/12 компании BASF SE.\*

Цель работы — оценка гидрирующей и дегидратирующей активности Pd, нанесенного на гидротермально модифицированный  $Al_2O_3$ , по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1,  $\alpha$ -метилстирол), ароматическому кольцу ( $\alpha$ -метилстирол), гидроксильной группе третичного спирта (*трет*-бутанол).

\* URL: <https://catalysts.basf.com/> сайт BASF Catalysts, 2024 (дата обращения: 01.02.2024).

## Экспериментальная часть

В качестве предшественника для синтеза носителя использовали гранулированный  $Al_2O_3$  марки АОК-63-22К (СКТБ «Катализатор»), форма гранул — толстостенное кольцо (размер, мм: диаметр  $7.5 \pm 1.0$ , длина  $7.5 \pm 2.5$ , внутренний диаметр не менее 2.0). Гидротермально модифицированный  $Al_2O_3$  синтезировали согласно способу [8]. Методика синтеза катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $Al_2O_3$ ): адсорбционное осаждение  $Pd(CH_3COO)_2$  (методика синтеза ацетата палладия [9],  $c_{Pd} = 0.023$  М), растворитель — хлористый метилен (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99.8%, воды не более 0.02%, АО «ЭКОС-1»), отделение избытка раствора, сушка на воздухе при 40°C в течение 2 ч, окислительная термообработка на воздухе при 290°C в течение 5 ч (скорость нагрева от комнатной температуры 10 град·мин<sup>-1</sup>).

Механическую прочность гранул на раздавливание определяли путем измерения усилия разрушения отдельной гранулы при ее равномерном сжатии между двумя параллельными плоскостями при скорости вертикального перемещения прессы 3 мм·мин<sup>-1</sup> (универсальная испытательная машина серии AGS-X-AGS-5kN, Shimadzu). Количественное значение механической прочности рассчитывали как среднюю величину по выборке из 30 гранул.

Исследование текстурных характеристик объектов выполняли на основе анализа изотерм адсорбции–десорбции  $N_2$  (высокой чистоты, марки 6.0, объемная доля азота не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ») при 77.4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E (Quantachrome). Обработка результатов в программе NovaWin 11.04 (build 02). Расчет удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера; расчет общего объема пор — методом Гурвича; расчет удельной поверхности и объема микропор — t-методом; распределение объема и поверхности мезопор по их диаметрам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы; для оценки совокупного распределения микропор по размерам использовалась расчетная модель NLDFT ( $N_2$ , 77 К,  $SiO_2$ , цилиндрические поры, адсорбционная ветвь изотермы).

Для определения содержания Pd в катализаторе использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр Avio® 500, PerkinElmer).

Для оценки распределения каталитически активного компонента в объеме гранул катализа-

тора использовали метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (микроскоп Olympus LEXT OLS 4100, обработка изображений с помощью программы ImageJ) и метод энергодисперсионной спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Auriga Crossbeam со встроенным энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max).

Термопрограммируемое восстановление  $H_2$  проводили в кварцевом реакторе на приборе AutoChem 2950 HP, совмещенном с масс-спектрометром Cigrus II (Micromeritics). Образец носителя с осажденным  $Pd(CH_3COO)_2$  после окислительной термообработки (воздушная атмосфера,  $290^\circ C$ ) восстанавливали в потоке газовой смеси 5 об%  $H_2$  (особо чистый марки Б, объемная доля водорода в пересчете на сухой газ не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ») в аргоне Ar (высокой чистоты марка 6.0, объемная доля аргона не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ»), нагрев до  $400^\circ C$  со скоростью  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке (реактор вытеснения с неподвижным слоем катализатора). В качестве сырья использовали: образец технического гексена-1 (ПАО «Нижекамскнефтехим»), образец этан-этиленовой фракции (ПАО «Казаньоргсинтез»),  $\alpha$ -метилстирол (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99%, Sigma-Aldrich, кат. номер M80903), образец *трет*-бутанольной фракции (ПАО «Нижекамскнефтехим»). В изотермическую зону реактора загружали 0.4 мл катализатора (фракция 0.5–1.0 мм), после чего проводили активацию катализатора обработкой в атмосфере  $H_2$  при температуре  $100^\circ C$  в течение 2 ч.

Условия каталитических испытаний: соотношение  $H_2$ :реагент = 10:1 моль; объемная скорость подачи этан-этиленовой фракции  $1080 \text{ ч}^{-1}$ , гексена-1 —  $1.5$  и  $15 \text{ ч}^{-1}$ , *трет*-бутанольной фракции —  $13.5 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\alpha$ -метилстирола —  $15.5 \text{ ч}^{-1}$ ; температура  $28$ – $58^\circ C$  (гидрирование этан-этиленовой фракции),  $70$ – $150^\circ C$  (гидрирование гексена-1),  $100$ – $200^\circ C$  (дегидратация *трет*-бутанольной фракции),  $170$ – $270^\circ C$  (гидрирование  $\alpha$ -метилстирола).

Для качественного и количественного (метод внутренней нормализации) анализа сырья и реакционной смеси использовали метод газожидкостной хроматографии, хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК») с масс-спектрометрическим (электронная ионизация, температура источников ионов  $200^\circ C$ , ток эмиссии  $20 \text{ мкА}$ , усиление  $40\,000$ , диапазон детектируемых масс  $18$ – $250 \text{ а.е.м.}$ , разрешение  $1 \text{ а.е.м.}$ , скорость сканирования  $20\,000 \text{ а.е.м.} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и пламенно-ионизационными детекторами. Капиллярная неполярная колонка DB-1,  $L = 100 \text{ м}$ ,  $d = 0.25 \text{ мм}$ ,

толщина фазы —  $0.5 \text{ мкм}$ . Газ-носитель — He; термостат колонки: начальная температура  $50^\circ C$ , нагрев со скоростью  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  до  $250^\circ C$ , изотерма  $250^\circ C$  в течение 10 мин (при анализе этан-этиленовой фракции и продуктов ее гидрирования изотерма  $0^\circ C$ ); объем жидкой пробы  $0.5 \text{ мкл}$ , газообразной пробы  $0.5 \text{ мл}$  (деление потока 1:100). Температура испарителя  $250^\circ C$ , пламенно-ионизационного детектора  $275^\circ C$ .

Константы равновесия реакции гидрирования *n*-пропилбензола в *n*-пропилциклогексан рассчитывали по величине энергии Гиббса реакции; значения энтальпии и энтропии для стандартной температуры рассчитывали по данным NIST Chemistry WebBook, SRD 69;\* для оценки температурной зависимости энергии Гиббса использовали первое приближение Улиха.\*\*

### Обсуждение результатов

Механическая прочность гранул является важнейшей эксплуатационной характеристикой промышленных катализаторов неподвижного слоя. Значение механической прочности гранул гидротермально модифицированного  $Al_2O_3$  составляет  $\sim 86\%$  от механической прочности гранул  $Al_2O_3$  ( $6.3$  и  $6.8$ – $7.3 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-1}$  соответственно), что существенно выше, чем механическая прочность этого же  $Al_2O_3$  после  $8000 \text{ ч}$  промышленной эксплуатации ( $5.1 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-1}$ ) в качестве катализатора на стадии газофазной дегидратации в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола (ПАО «Нижекамскнефтехим») [10].

Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота  $Al_2O_3$  относится к IV типу с H петлей гистерезиса (IUPAC),\*\*\* что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированного глобулярными частицами (рис. 1). Изотермы гидротермально модифицированного  $Al_2O_3$  и катализатора относятся к III типу с H петлей гистерезиса (IUPAC) соответственно, мезопористая структура их порового пространства в основном формируется щелевидными порами между плоскопараллельными частицами (рис. 1).

\* <https://webbook.nist.gov/chemistry/> The National Institute of Standards and Technology (NIST) U.S. Department of Commerce, 2024.

\*\* Липович В. Г., Полубенцева М. Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1985. С. 13–14.

\*\*\* Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 160–161.

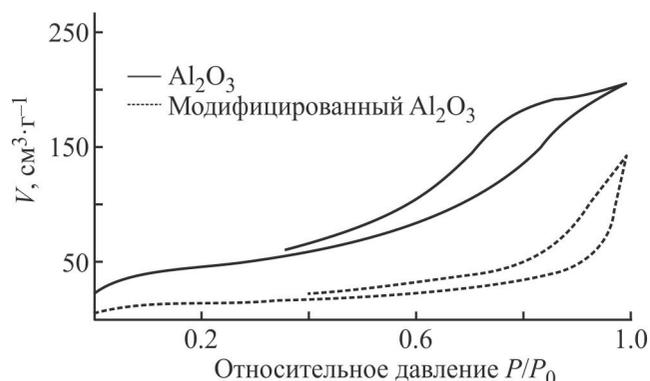


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Гидротермальная модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается снижением удельной поверхности и общего объема пор, а также появлением некоторого (незначительного) количества микропор. Удельная поверхность, как и поверхность микропор, гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализатора практи-

чески не различаются, однако общий объем пор по азоту у катализатора по сравнению с гидротермально модифицированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижается в  $\sim 1.3$  раза, а объем микропор, наоборот, увеличивается в  $\sim 1.6$  раза (табл. 1).

Объем (более 85%) и удельная поверхность (более 94%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в основном формируются порами диаметром менее 10 нм, в то время как у гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализатора основной объем (70–80%) мезопор обусловлен порами диаметром свыше 10 нм, вклад которых в удельную поверхность составляет 35–45%.

Трансформация пористой структуры катализатора по сравнению с гидротермально модифицированным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется снижением объема мезопор диаметром свыше 10 нм при увеличении объема мезопор в области диаметров 2–5 и 5–10 нм (табл. 2). Вероятная причина — частичное заполнение пор диаметром более 10 нм каталитически активным компонентом.

Микропористая составляющая гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализатора форми-

**Таблица 1**  
Поверхность и объем пор

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	t-Метод		NLDFT		Общий объем пор (по азоту), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
		удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	суммарная удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	объем микро- и мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	163.3	0	0	0	0	0.3169	7.8
Гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$	51.1	1.9	0.0003	50.0	0.1940	0.2120	17.1
Катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	49.9	2.2	0.0005	49.7	0.1340	0.1571	12.2

**Таблица 2**  
Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам пор

Диапазон диаметров пор, нм	Доля, %					
	объем			удельная поверхность		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$	катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$	гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$	катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
2–5	26.0	7.0	11.2	40.2	24.6	32.8
5–10	60.0	15.1	19.4	54.7	28.2	30.9
10–20	8.7	34.2	31.3	4.2	31.3	24.5
Свыше 20	5.3	43.7	38.1	0.9	15.9	11.8

руется порами диаметром 1.5–2.0 нм (рис. 2), увеличение суммарного объема микропор у катализатора можно связать с частичным заполнением каталитически активным компонентом мезопор малого диаметра (менее 5 нм).

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии, интегральное содержание Pd в составе катализатора составляет 0.29 мас% [расчетное содержание исходя из навесок соли  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и носителя 0.30 мас%]. Глубина проникновения каталитически активного компонента в объем гранулы, по данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (замер в перпендикулярном направлении от поверхности кольца в объем гранулы), в среднем составляет 180–230 мкм для внутренней и наружной поверхности кольца соответственно (рис. 3). Оценочно, объем приповерхностных областей гранулы, в которых локализован каталитически активный компонент, составляет ~14% от общего объема гранулы.

Для сравнения Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор G-58E (Süd-Chemie), используемый для селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этан-этиленовой фракции, с удельной поверхностью 154 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и содержанием Pd 0.03 мас% характеризуется локализацией каталитически активного компонента на расстоянии 300–400 мкм от наружной поверхности сферической гранулы диаметром 3 мм [11, 12]. Соответственно объем приповерхностной области гранулы G-58E, в которой локализован Pd, составляет ~55% от ее общего объема.

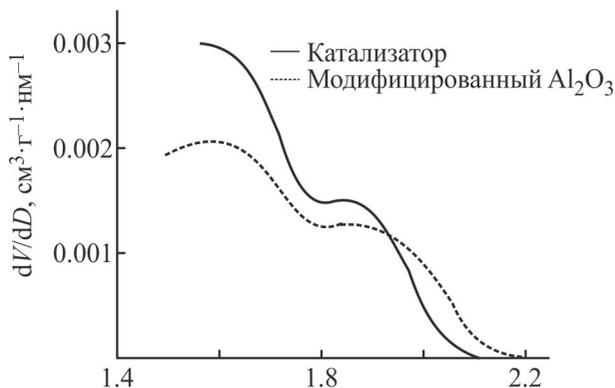


Рис. 2. Распределение объема микропор по размерам пор гидротермально модифицированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

На качественном уровне соизмеримые значения глубины проникновения Pd в объем гранулы катализатора 160–200 мкм получены по результатам локального энергодисперсионного спектрометрического анализа (рис. 4). Количественно независимо от глубины проникновения каталитически активного компонента со стороны наружной и внутренней поверхности кольца гранулы концентрация Pd в приповерхностной области гранулы в ~3 раза выше, чем на границе его проникновения в объем гранулы.

Таким образом, по характеру распределения каталитически активного компонента в объеме гранулы катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально мо-

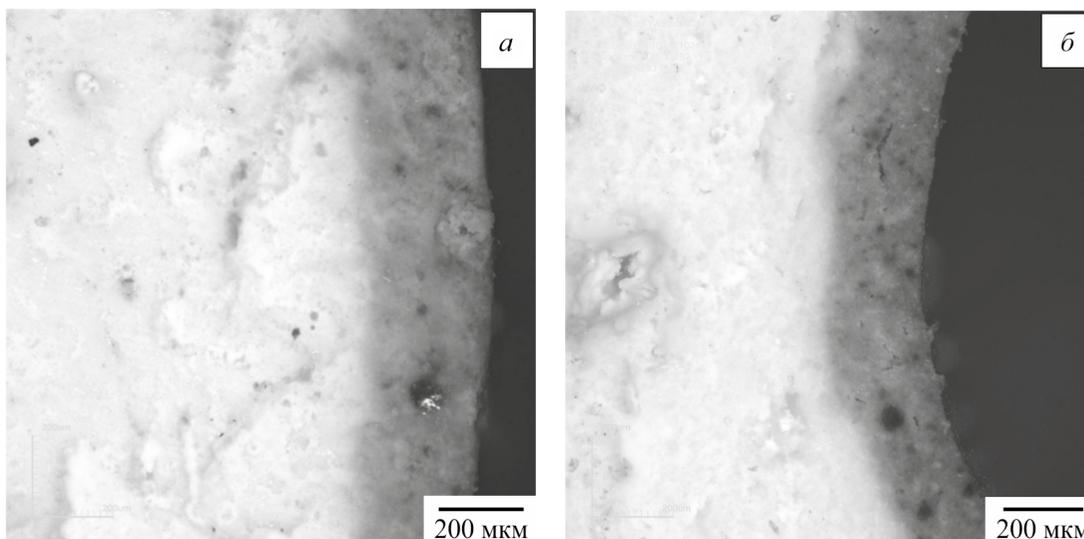


Рис. 3. Глубина проникновения каталитически активного компонента в гранулу катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

*а* — от наружной поверхности кольца гранулы, *б* — от внутренней поверхности кольца гранулы.

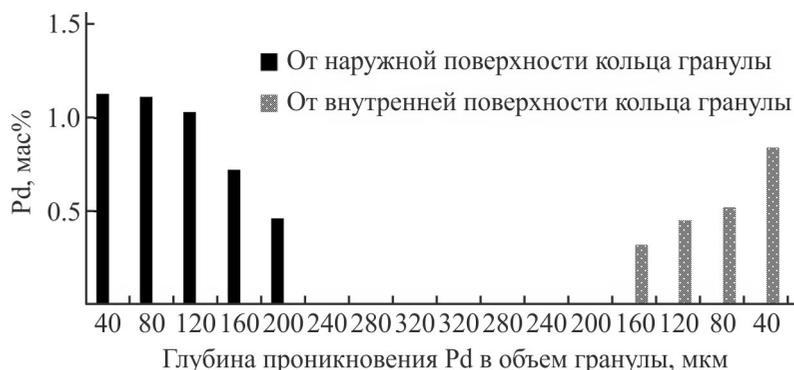


Рис. 4. Локальная концентрация Pd по сечению гранулы катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

дифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) можно отнести к катализаторам с «корочковым» распределением [13].

Первый узкий пик с высокой интенсивностью в области температур 50–100°C (рис. 5) характерен для восстановления частиц PdO [14]. Наличие обратного пика десорбции  $\text{H}_2$  (область температур ~154°C) связывают с разрушением гидридной фазы в структуре крупных частиц Pd (более 35 нм) [15]. Широкий сигнал поглощения с низкой интенсивностью в интервале температур 300–350°C может свидетельствовать либо о прочносвязанных с поверхностью носителя катионов Pd(II), либо о наличии на поверхности носителя моноядерного комплекса  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  [16]. Исходя из того что, по данным термопрограммируемого восстановления водородом, PdO, образующийся при разложении  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , легко восстанавливается в температурном интервале ~50–100°C, для активации катализатора была выбрана температура 100°C.

Высокая гидрирующая активность катализатора по отношению к двойной связи этилена проявляется уже при температуре 28°C (табл. 3).

Эксперименты, в которых в качестве реагента использовался линейный  $\alpha$ -олефин (гексен-1), показали

Таблица 3

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование этан-этиленовой фракции в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Компонент	Содержание, мас%		
	сырье	катализат	
		28°C	58°C
Этилен	56.49	1.02	0.97
Этан	43.28	98.75	98.76
Пропилен	0.21	0.04	0.02
Пропан	0.02	0.19	0.25

наличие у катализатора высокой изомеризирующей активности по отношению к положению двойной связи (табл. 4).

Присутствие в продуктах реакции 3-метилпентана можно связать с наличием у катализатора незначительной активности в реакции скелетной изомеризации парафиновых углеводородов [17].

Таблица 4

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование гексена-1 в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Компонент	Содержание, мас%			
	сырье	катализат		
		70°C	130°C	150°C
Гексен-1	96.72	13.73	0	0
н-Гексан	1.97	41.77	97.66	97.55
цис-Гексен-3	0.88	32.05	0.02	0
транс-Гексен-3	0.44	12.25	0.01	0
3-Метилпентан	0	0.20	2.31	2.45

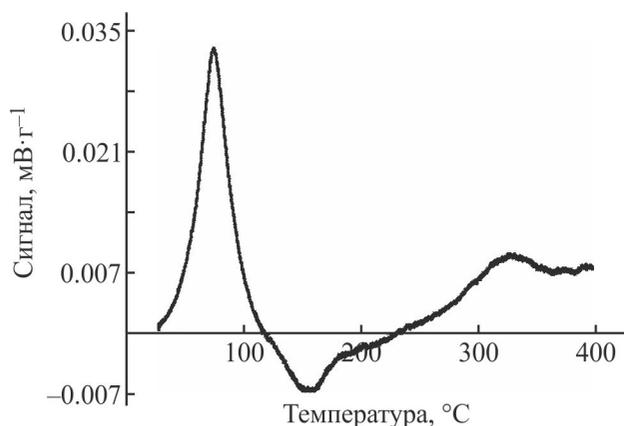


Рис. 5. Профиль термопрограммируемого восстановления водородом катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Во всем интервале исследованных температур 170–270°C катализатор проявляет высокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи  $\alpha$ -метилстирола и низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу (табл. 5).

По виду температурных зависимостей расчетной константы равновесия ( $K_p$ ) *n*-пропилциклогексана и концентрации (*c*) изопропилциклогексана можно полагать, что снижение выхода циклоалкана с ростом температуры связано с достижением положения равновесия (рис. 6).

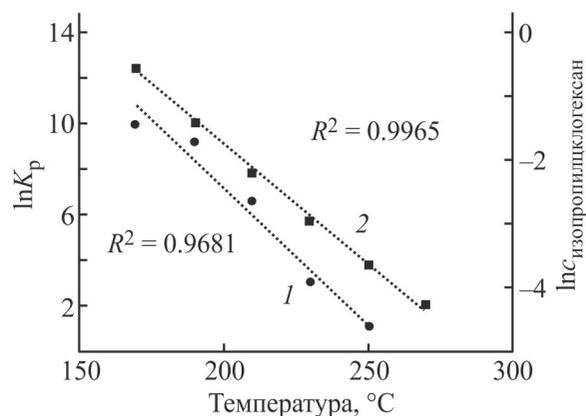


Рис. 6. Температурная зависимость константы равновесия (1) и концентрации изопропилциклогексана (2).

Поскольку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет высокую дегидратирующую активность по отношению к спиртовой группе изомерных первичного и вторичного фенолэтанола [18], представляло интерес сравнить дегидратирующую активность по отношению к третичному алифатическому спирту (*трет*-бутанол) исходного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализатора.

Все образцы обладают дегидратирующей активностью, в заметной степени проявляющейся при температуре ~160°C, при этом активность снижается в ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg$  катализатор > гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 6).

Таблица 5

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование  $\alpha$ -метилстирола в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Компонент	Содержание, мас%						
	сырье	катализат					
		170°C	190°C	210°C	230°C	240°C	270°C
$\alpha$ -Метилстирол	99.99	12.32	13.33	6.35	2.31	0.93	0.47
Изопропилбензол	0	87.44	86.49	93.59	97.68	99.06	99.53
Изопропилциклогексан	0	0.24	0.18	0.07	0.02	0.01	Следы

Таблица 6

Содержание изобутилена в реакционном потоке

Катализатор	Содержание, мас%					
	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0	Следы	0.01	0.05	0.48	5.63
Гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$	0	»	Следы	0.01	0.02	0.15
Катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный $\text{Al}_2\text{O}_3$ )*	0	»	0.02	0.10	0.25	0.84

\* Суммарное содержание изобутилена и изобутана.

Изменение активности в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно связать с уменьшением концентрации поверхностных кислотных центров вследствие изменения фазового состава и снижения удельной поверхности при гидротермальной обработке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19]. В случае катализатора и гидротермально модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — с тем, что на металлическом Pd некоторое количество  $\text{H}_2$  хемосорбируется гетеролитически с образованием протонных кислотных центров [20].

### Выводы

Синтезирован палладиевый катализатор корочкового типа с содержанием Pd в 1.7 раза ниже по сравнению с катализатором гидрирования  $\alpha$ -метилстирола 0.5% Pd/Al 5637 E 1/12 (BASF).

Верхняя граница температур при активации катализатора не превышает  $290^\circ\text{C}$  на стадии окислительной обработки и  $100^\circ\text{C}$  на стадии восстановительной обработки. Катализатор характеризуется высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов различной структуры (этилен, гексен-1,  $\alpha$ -метилстирол), низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу (изопропилбензол), относительно высокой (на уровне 15% по сравнению с исходным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) дегидратирующей активностью по отношению к третичному спирту (*трет*-бутанол).

Наличие у катализатора бифункциональных свойств позволяет рассматривать его как перспективную каталитическую систему для реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола.

### Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ЦКП «Прикладные нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ».

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Студенческий стартап» (договор № 582ГССС15-L/78439).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Э. А. Каралин, Х. Э. Харлампыди — постановка задач исследования; Э. А. Каралин, Д. И. Ягудин — синтез носителя и катализатора; Д. И. Ягудин, М. А. Бочков — монтаж экспериментальной установки, планирование и проведение каталитических экспериментов; М. А. Бочков, Г. Г. Елиманова — хроматографический анализ; Д. И. Ягудин, Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова — подготовка рукописи статьи; все авторы участвовали в обсуждении результатов.

### Информация об авторах

Ягудин Дамир Ильшатович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7591-8540>

Каралин Эрнест Александрович, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4718-8608>

Бочков Максим Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6433-3566>

Елиманова Галина Геннадьевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-8164>

Харлампыди Харламтий Эвклидович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3157-873X>

### Список литературы

- [1] Kwak B.-S., Kim T.-J., Lee S.-I. Hydrogenolysis of  $\alpha$ -methylbenzyl alcohol over bifunctional catalysts // Appl. Catal. A. 2003. V. 238. P. 141–148. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00347-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00347-2)
- [2] Опаркин А. В., Каралин Э. А., Муртазин Н. Ф., Харлампыди Х. Э. Переработка диметилфенилкарбинола в рамках технологии СНО // Вестн. Технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 10. С. 118–120. <https://www.elibrary.ru/ucbpgp>
- [3] Ягудин Д. И., Каралин Э. А., Елкин Н. С., Бочков М. А., Елиманова Г. Г., Харлампыди Х. Э. Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпоксицирования в кумольной технологии получения оксида пропилена // Вестн. Технол. ун-та. 2023. Т. 26. № 12. С. 78–84. <https://www.elibrary.ru/ornbbq>
- [4] Альмяшева О. В., Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 540–547. <https://www.elibrary.ru/hshfnt>  
[Al'myasheva O. V., Korytkova E. N., Maslov A. V., Gusarov V. V. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions // Inorg. Mater. 2005. V. 41. N 5. P. 460–467. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0152-7>].
- [5] Mironenko R. M., Belskaya O. B., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Kazakov M. O., Nizovskii A. I.,

- Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I., Lavrenov A. V., Likholobov V. A.* Effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 469. P. 472–482.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.027>
- [6] *Jiajie H., Jean-Philippe T., Brent H. S.* Improving hydrothermal stability of supported metal catalysts for biomass conversions: A review // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 9. P. 5248–5270.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00197>
- [7] Пат. РФ 2705589 (опубл. 2019). Способ получения катализатора для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов.
- [8] Пат. РФ 2817112 (опубл. 2024). Способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью.
- [9] *Столяров И. П., Демина Л. И., Черкашина Н. В.* Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты // *Журн. неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 10. С. 1611–1616. <https://www.elibrary.ru/ofrlhp>  
[*Stolyarov I. P., Demina L. I., Cherkashina N. V.* Preparative synthesis of palladium(II) acetate: Reactions, intermediates, and by-products // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. N 10. P. 1532–1537.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361110024X>].
- [10] *Васильев В. А., Каралин Э. А., Галямова К. Н., Опаркин А. В., Гарифуллин А. Р.* Изменение механической прочности алюмооксидного катализатора дегидратации 1-фенилэтанола в условиях промышленного процесса // *Вестн. Технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 4. С. 115–116.  
<https://www.elibrary.ru/tmyyhd>
- [11] *Бурганов Б. Т., Каралин Э. А., Васильев В. А., Харлампиди Х. Э.* Катализатор селективного гидрирования ацетилена на основе оксида алюминия А-64 // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2014. Т. 17. № 23. С. 53–55. <https://www.elibrary.ru/tccvup>
- [12] *Васильев В. А., Михтахов И. С., Опаркин А. В., Каралин Э. А.* Исследование поверхности гетерогенных катализаторов методом конфокальной оптической микроскопии // *Вестн. Технол. ун-та.* 2015. Т. 18. № 10. С. 95–97.  
<https://www.elibrary.ru/ucbpdn>
- [13] *Zhuang Y. Q., Claeys M., van Steen E.* Novel synthesis route for egg-shell, egg-white and egg-yolk type of cobalt on silica catalysts // *Appl. Catal. A.* 2006. V. 301. P. 138–142.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.029>
- [14] *Laskin A., Il'yasov I., Lamberov A.* Transformation of the active component during oxidative and reductive activation of the palladium hydrogenation catalyst // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 1719–1732.  
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05578A>
- [15] *Liu R.-J., Crozier P. A., Smith C. M., Hucul D. A., Blackson J., Salaita G.* Metal sintering mechanisms and regeneration of palladium/alumina hydrogenation catalysts // *Appl. Catal. A.* 2005. V. 282. P. 111–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.015>
- [16] *Мулагалеев Р. Ф., Кирик С. Д., Головнёв Н. Н.* Ацетаты палладия: молекулярная схема взаимного превращения // *Журн. Сиб. Федер. ун-та. Химия.* 2008. Т. 1. № 3. С. 249–259.  
<https://www.elibrary.ru/jvyazf>
- [17] *Льву Кам Л., Нгуен Т., Дао Ти Ким Т., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ха Кам А., Хоанг Тиен К., Лapidус А. Л.* Кинетика изомеризации n-гексана на нанесенных палладиевых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. № 3. С. 327–337.  
<https://doi.org/10.7868/80453881117030108>  
<https://www.elibrary.ru/yspkcz>  
[*Luu Cam L., Nguyen T., Dao Thi Kim T., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Ha Cam A., Hoang Tien C., Lapidus A. L.* Kinetics of n-hexane isomerization over supported palladium catalysts // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 3. P. 311–320.  
<https://doi.org/10.1134/S0023158417030090>].
- [18] *Каралин Э. А., Васильев В. А., Малямов А. С., Опаркин А. В.* Межмолекулярная каталитическая дегидратация изомерных фенилэтанолов в газовой фазе // *Вестн. Технол. ун-та.* 2016. Т. 19. № 17. С. 23–24. <https://www.elibrary.ru/wxbugr>
- [19] *Ravenelle R. M., Copeland J. R., Kim W. G., Crittenden J. C., Sievers C.* Structural changes of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported catalysts in hot liquid water // *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 5. P. 552–561.  
<https://doi.org/10.1021/cs1001515>
- [20] Пат. РФ 2236437 (опубл. 2004). Способ каталитической гидрогенизационной обработки легкой фракции пиролизной смолы.