

## Синтез мезопористого глинозему на основі ізопропілату алюмінію

Г.І. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубішевська-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

<sup>б</sup>Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Досліджено особливості темплатного і безтемплатного синтезів мезопористого оксиду алюмінію. Показано, що на основі ізопропілату алюмінію без застосування темплатів можна одержувати зразки аморфного  $Al_2O_3$  з діаметром пор 7–20 нм, питомою поверхнею 350–400  $m^2/g$  і питомим об'ємом пор до 2  $cm^3/g$ .

Оксид алюмінію у різних його модифікаціях знаходить широке застосування у практичному каталізі [1]. Так, його  $\alpha$ -модифікація – корунд – відзначається високою хімічною і термічною стійкістю і використовується як носій каталізаторів парової конверсії метану. Хлорований  $\gamma-Al_2O_3$  з високою питомою поверхнею застосовують як низькотемпературний каталізатор ізомеризації  $C_5-C_6$  парафінів. За останні роки значну увагу приділяють синтезу мезопористих оксидних матеріалів, зокрема глинозему, оскільки діаметр пор в інтервалі 2–50 нм забезпечує ефективне проникнення до активних центрів молекул практично усіх речовин багатотонного хімічного синтезу [2].

Запропоновані у праці [3] нейтральні темплати на основі поліефірів відкрили новий напрям синтезу мезопористих оксидних матеріалів із високими однорідністю і впорядкованістю мезопор. При цьому, зокрема, значно полегшується процес видалення або регенерації темплатів після синтезу. Найрозвиненішу поверхню ( $>1000 m^2/g$ ) мають одержані цим методом мезопористі кремнезему і багатокомпонентні оксиди на основі  $SiO_2$  [4, 5]. У праці [6] повідомляється про синтез мезопористого оксиду алюмінію типу МСМ-41 з питомою поверхнею 420–535  $m^2/g$ , об'ємом і розмірами мезопор 0,21–0,68  $cm^3/g$  і 2,4–4,7 нм відповідно. При цьому як темплати застосовували поліетиленоксиди з алкіл ( $C_{11}-C_{15}$ ) і алкілариловими кінцевими групами (торговельні марки "Tergitol", "Igepol" і "Triton") та блок-співполімер поліетиленоксиду з поліпропіленоксидом (Pluonic 64L). Повідомлялось [7] про синтез зразків оксиду алюмінію з високою питомою поверхнею (200–500  $m^2/g$ ) з використанням темплатів біологічного походження. Актуальним залишаються пошук більш доступних темплатів, а також розробка безтемплатних методів синтезу мезопористого оксиду алюмінію.

З цією метою нами було здійснено синтез мезопористого оксиду алюмінію, виходячи з ізопропілату алюмінію, із застосуванням тетраетиленгліколю, лапролу і 1,4-бутандіолу. Порівняно з вищезазначеними поліалкіленоксидами ці сполуки зберігають до

них певну структурну подібність і є доступнішими і дешевшими. Були синтезовані також зразки глинозему з октанолом-1 і гексадеканолом-1 як темплатами (контроль).

### Матеріал і методи дослідження

Як вихідний був використаний ізопропілат алюмінію (ІПА), синтезований нами за відомими методиками [8], а також препарат фірми "Aldrich" (98 %). ІПА як основний продукт був перегнаний в межах  $t_{кип} = 148 \div 152$  °С за 11 мм рт. ст. Пропанол-2 марки "х.ч." ( $t_{кип} = 81,5-82,0$  °С) висушували над свіжекальцинованими молекулярними ситами СаА і переганяли. 1,4-Бутандіол марки "х.ч." очищували і висушували перегонкою у вакуумі (123 °С за 11 мм рт. ст.). Бензол марки "ч.д.а." висушували над металічним натрієм, після чого кип'ятили зі зворотним холодильником над натрієм з невеликою кількістю бензофенону до утворення синього розчину дифенілкетіл-натрію і переганяли ( $t_{кип} = 80,0$  °С). Зберігали над металічним натрієм. Тетраетиленгліколь (препарат фірми "Aldrich", 99 %), лапрол (поліпропіленгліколь молекулярною масою 1000 Да), октанол-1 і гексадеканол-1 марки "ч." застосовували без додаткової очистки.

Методика синтезу була аналогічна описаній у праці [6] і полягала у гідролізі ІПА в ізопропанолі з контролем рН за наявності органічного темплата або без нього. Реакційну суміш витримували протягом певного часу для дозрівання утвореного алюмогелю, відокремлення, промивання пропанолом-2 і висушування за 100–120 °С до сталої маси останнього з подальшим прожарюванням у певному термічному режимі в середовищі аргону, а для зразків з темплатом – також з подальшим випалюванням у кисні до видалення залишків вуглецю.

ІПА, навіть свіжеперегнаний у рідкому стані, знаходиться у вигляді три- і тетрамерів за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між атомами алюмінію і кисню [9, 10]. З часом процес полімеризації іде далі з утворенням пента-, гекса- і складніших олігомерів, що

Таблиця 1. Умови синтезу зразків оксиду алюмінію

Номер зразка	Al(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> , г	Темплат		H <sub>2</sub> O, мл	Ізо-пропанол, мл	τ <sub>1</sub> , год	τ <sub>2</sub> , год	Прожарювання			Випалювання	
		Найменування	Кількість, г (мл)					v, °C/хв	τ <sub>3</sub> , год	t <sub>1</sub> , °C	τ <sub>4</sub> , год	t <sub>2</sub> , °C
1	10,07 <sup>б</sup>		–	10	90	3	70	1,88	4	450	–	–
2	10,84 <sup>і</sup>		–	20	560	3	16	1,88	4	450	–	–
3	10,43 <sup>б</sup>		–	20	500	3	16	1,88	4	450	–	–
4	20,04 <sup>і</sup>		–	3,6	450	1	16	1,88	4	450	4	550
5	5,11	Тетра-	4,94	1,35	160	3	16	2,5	3	450	4+4	500
6	5,15 <sup>а</sup>	етилен-	4,94	1,35	160	3	16	2,5	3	450	4+4	500
7	5,25 <sup>а</sup>	гліколь	(4,36)	1,39	160	1	16	2,5	3	450	4+4	500
8	5,16 <sup>а</sup>		4,92	1,37	160	1	16	2,5	3	450	4+4	500
9	25,03 <sup>а</sup>		24,98	7,0	300	2	4	2,5	3,33	500	10+3	600
10	10,13	1,4-	(13,2)		50	1	16	2,5	3,33	500	4	500
11	25,11 <sup>а</sup>	бутандол	(66,0)		125	1	35	1,67	5+10	500	3+1	600
12	15,07		(19,6)	4,0	125	1	75	1,19	7	500	2+1	600
13	10,06	Лапрол	10,01	26,6	550	1	16	2,5	3,33	500	3+3	500
14	10,43	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	(0,807)	1,84	300	1	16	2,78	3	500	–	–
15	15,59	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	1,85	2,75	325	1	16	2,78	3	500	–	–

*Примітка.* τ<sub>1</sub> – час перемішування реакційної суміші; τ<sub>2</sub> – час дозрівання алюмогелю; τ<sub>3</sub> – час прожарювання в інертному середовищі; τ<sub>4</sub> – час випалювання у середовищі повітря і кисню; v – швидкість підвищення температури (°C/хв); t<sub>1</sub> – максимальна температура прожарювання; t<sub>2</sub> – температура випалювання; <sup>а</sup> – препарат фірми “Aldrich”; <sup>б</sup> – попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в бензолі протягом 1 год; <sup>і</sup> – попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі (1 г).

призводить до кристалізації препарату. Цей процес поглиблюється під час кип’ятіння розчинів ПА у спиртах і навпаки, кип’ятіння його розчинів у ароматичних вуглеводнях “омолоджує” препарат, спричинює його дисоціацію до низькомолекулярних форм [10]. Тому з метою з’ясування впливу ступеня олігомеризації вихідного ПА на пористу структуру глинозему у разі його безтемпературного синтезу, застосовували попереднє кип’ятіння розчинів Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі і бензолі. У цьому разі варіювали також вміст води і темплату. В табл. 1 наведено умови безтемпературного і темплатного синтезів зразків оксиду алюмінію.

Ізотерми адсорбції азоту на одержаних зразках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були зняті з використанням установки ASAP 2010 (“Micromeritics Instrument Corporation”), їх питому поверхню також визначали за термодесорбцією аргону. Ізотерми адсорбції метанолу одержані за 23 °C на гравіметричній установці. Дериватограми синтезованих зразків знімали на дериватографі Q-1500 (Угорщина), а їх рентгенограми – на дифрактометрі ДРОН-УМ1.

### Результати дослідження та їх обговорення

На рисунку (а–е) наведено ізотерми адсорбції азоту і метанолу та розподілення пор за розмірами для деяких синтезованих зразків глинозему. Розподіл пор за діаметрами з десорбційних гілок ізотерм адсорбції азоту було розраховано за методом Баррета–Джойнера–Халенди [11]. З десорбційних гілок ізотерм адсорбції метанолу за формулою Кельвіна було оцінено розподілення кор за їх радіусами (табл. 2). У табл. 2 також на-

ведено величини середніх діаметрів пор за азотом і метанолом, які розраховано за формулою  $D = 4V/S$ , та подано найімовірніші розміри пор, що відповідають максимумам на кривих розподілення.

Як видно з табл. 2, отримані зразки глинозему відзначаються досить високими значеннями питомої поверхні (300–450 м<sup>2</sup>/г) та об’єму пор (0,6–2,5 см<sup>3</sup>/г), що залишаються на цьому рівні після кальцинування за 500–600 °C протягом 4 год і більше. Найімовірніші та середні діаметри пор зразків (3,0–24,4 нм) знаходилися у загально визнаному для мезопор діапазоні. З даних табл. 2 видно, що застосування гліколів і спиртів як темплатів істотно не впливає на питому поверхню, об’єм і діаметр пор. Для зразків 1, 3, 4, 9, 10 і 13–15 встановлено наявність мікропористості, у зразків 2, 7, 11, 12 вона відсутня.

Для безтемпературних зразків 1 і 3, одержаних з попереднім кип’ятінням Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в бензолі, кількість води, взятої для реакції гідролізу, мало впливала на об’єм пор одержаних зразків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також на розподілення їхніх пор за розмірами (табл. 1, 2). Ізотерми адсорбції азоту для зразків 1 і 3 майже подібні, як і криві розподілу пор за діаметром, що охоплюють весь інтервал мезопор з максимумами відповідно при 24,5 і 21,2 нм і невеликими плечами при 41 нм. Розбавлення реакційної суміші збільшує питому поверхню і сумарний об’єм пор. Зразки 2 і 4, синтезовані з попереднім кип’ятінням Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в ізопропанолі, відзначаються меншими величинами питомої поверхні і сумарного об’єму пор.

Таблиця 2. Питома поверхня ( $S$ ), об'єм ( $V$ ), найімовірніший ( $D_m$ ) та середній діаметри пор ( $D_a$ ) синтезованих зразків  $Al_2O_3$  після кальцинування за таких температур:

Номер	Тем-плат	$t, ^\circ C$	$S, m^2/g$		$V, cm^3/g$		$D_m (D_a), nm$	
			за Ar	за $N_2$ (БЕТ)	за $N_2$	за $CH_3OH$	за $N_2$	за $CH_3OH$
1.	–	450	375	360	2,02	–	(22,4)	–
2.	–	450	300	305	0,94	0,80	7,2	6,4
3.	–	450	425	420	2,48	–	21,5	–
4.	–	550	300	315	1,28	–	9,8	–
							(16,2)	
5.	Тетраетиленгліколь	500	280	–	–	0,78	–	7,6
6.		500	380	–	–	0,91	–	4,4
7.		500	376	315	0,67	0,70	4,9	5,6
8.		500	425	–	–	0,64	–	4,0
9.		600	376	430	0,90	–	6,2	–
							(8,4)	
10.	1,4-бутандіол	500	440	380	0,91	0,95	6,8	13,0
11.		600	267	375	0,60	–	4,6	–
12.		600	350	365	0,62	–	4,8	–
							(6,8)	
13.	Лапрол	500	343	375	2,29	1,10	11,8	6,6
							(24,4)	(10,3)
14.	$C_8H_{17}OH$	500	240	295	1,18	–	10,6	–
							(15,4)	
15.	$C_{16}H_{33}OH$	500	290	375	1,19	–	8,8	–
							(12,7)	

Розподілення їхніх пор за розмірами сильно залежить від кількості взятої для гідролізу води, а також від умов синтезу. На кривій розподілення пор зразка 2, для синтезу якого вода була взята у великому надлишку, крім вузького піка при 6,6 нм, що відповідає найімовірнішому діаметру пор, спостерігали ще два менших і широкі піки при 16,5 і 34,1 нм. Для зразка 4, співвідношення  $Al(OC_3H_7)_3 : H_2O$  у якому становило 1:2 (недостача за стехіометрією), розподілення пор за розмірами вужче, унімодальне, з максимумом, що відповідає найімовірнішому діаметру пор 9,8 нм; об'єм пор значно більший, ніж для зразка 2, а питома поверхня практично однакові. При порівнянні результатів, одержаних з ізотерм адсорбції азоту і метанолу для зразка 2, зазначено практичний збіг величин питомої поверхні між собою, але значну різницю у величинах питомого об'єму пор. Це може бути пояснено різницею розмірів і полярностей молекул  $N_2$  і  $CH_3OH$ .

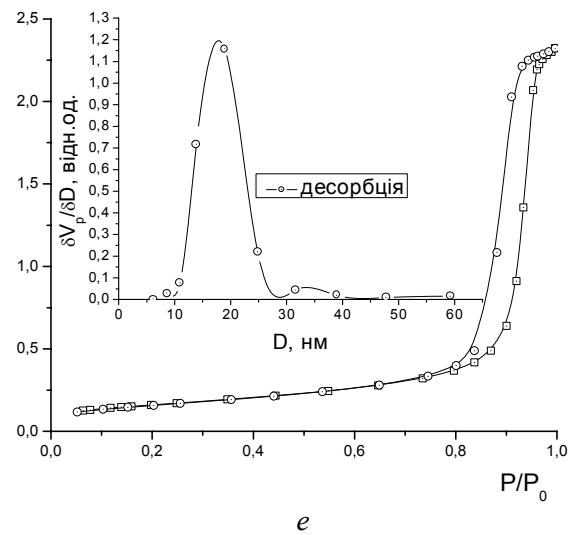
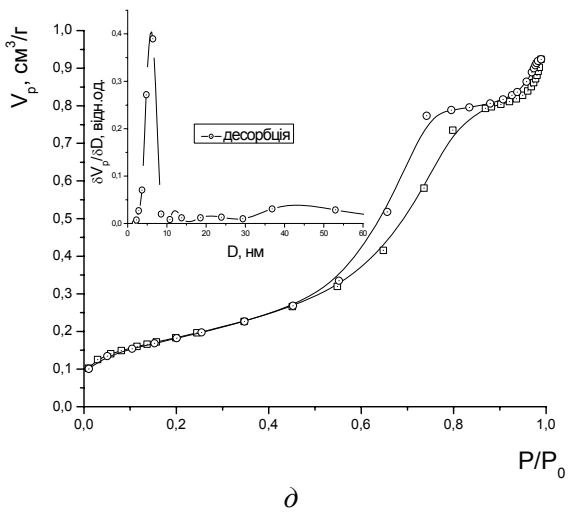
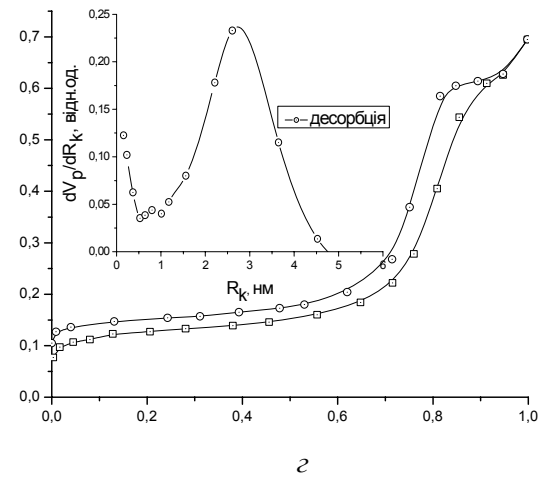
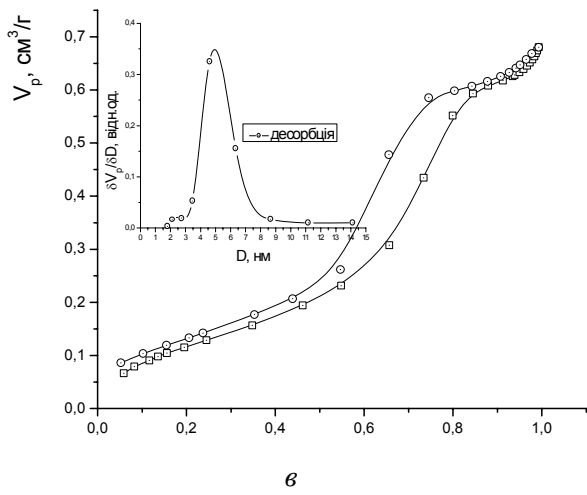
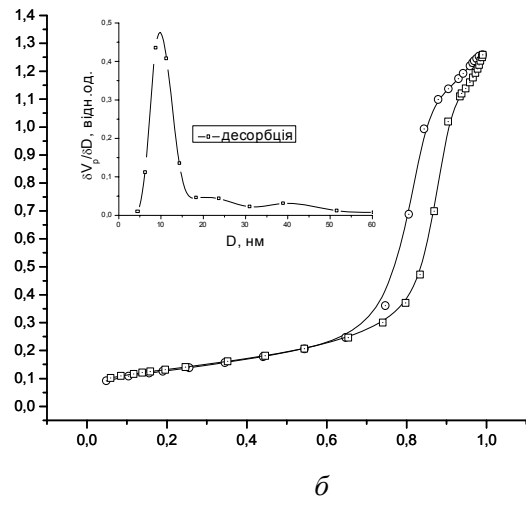
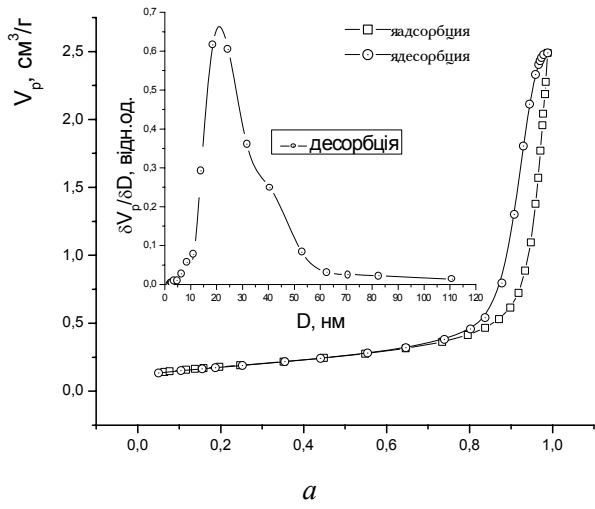
Синтез зразків 5–9 із застосуванням тетраетиленгліколю проводили за стехіометричного співвідношення  $Al(OC_3H_7)_3 : ТЕГ : H_2O = 1:1:3$ , варіювали концентрацію розчинів ПА, його загальну кількість, а також

режим термічної обробки. Зразок 5 одержано з синтезованого нами препарату, всі інші – з препарату фірми “Aldrich”. Зразки 5–9 характеризувалися досить вузьким розподіленням пор за радіусами. Питомі об'єми пор цих зразків знаходилися в межах 0,6–0,9  $cm^3/g$ . Зразок 9 відзначався високими питомою поверхнею (430  $m^2/g$  за азотом) і термічною стійкістю (600  $^\circ C$ ). Слід відзначити різницю у розмірах пор, одержаних з ізотерм адсорбції азоту і метанолу для зразка 7 (рис. 1, в, з): найімовірніший діаметр пор за азотом (4,9 нм) виходить навіть меншим за найімовірніший діаметр пор за метанолом (5,4 нм), за однакового характеру розподілу за азотом і метанолом, що засвідчує здатність менших за розміром молекул азоту проникати у вужчі пори, куди не можуть проникнути молекули метанолу. Цікавою є також наявність гістерезису в області низьких тисків на ізотермі адсорбції азоту для цього зразка, що характерно в основному для полярних сорбтивів [11] і спостерігалось на ізотермах адсорбції метанолу всіх одержаних зразків.

Для синтезу з 1,4-бутандіолом (як темплат) (зразки 10–12) характерним є випадіння малорозчинного у пропанолі-2 комплексу ПА з 1,4-бутандіолом на першій стадії реакції у стехіометричному співвідношенні 1:3. Це підтверджується даними термогравиметрії. У разі зразків 10 і 11 гідроліз не проводили спеціально, а продукт гідролізували у процесі його промивання і висушування на повітрі. Для зразка 12 гідроліз проводили стехіометричною кількістю води. Після випалювання у струмені кисню при 500  $^\circ C$  протягом 4 год зразка 10 одержано матеріал з високими значеннями питомої поверхні (440  $m^2/g$ ) і об'єму пор (0,98  $cm^3/g$ ) (табл. 2). Підвищення температури термічної обробки до 600  $^\circ C$  (зразки 11–12) значно зменшило питому поверхню (до 360  $m^2/g$ ) і об'єм пор (до 0,6  $cm^3/g$ ). Максимуми на кривих розподілення пор за діаметрами для зразків 10–12 відповідають 6,6; 4,2 і 4,6 нм (за азотом).

Синтез із лапролом (як темплатом) проводили з десятиразовим надлишком води. Гарячий розчин ПА з лапролом з розрахунку 3–4 функціональних групи (ефірних і спиртових) на 1 атом алюмінію приливали до спиртового розчину води. Після випалювання у струмені кисню при 500  $^\circ C$  протягом 4 год зразка 13 отримано матеріал з досить великими питомою поверхнею (375  $m^2/g$ ) і об'ємом пор (2,39  $cm^3/g$ ).

Як зазначалося, синтез з вищими жирними спиртами (як темплатами) проводили як контрольний, де контрольованим параметром була довжина алкільного ланцюга, при стехіометричному співвідношенні  $Al(OC_3H_7)_3 : ROH : H_2O = 1 : 0,1 : 2$ . Синтезовані зразки 14 і 15 мали досить високі питомі поверхні й об'єми пор (табл. 2). Максимуми на кривих розподілення пор за діаметрами для цих зразків відповідають 11,5 і 8,8 нм (за азотом), що зовсім не корелює з довжиною алкільного ланцюга темплатів. Це може засвідчувати, що міцелюутворення в умовах синтезу не відбулося.



Ізотерми адсорбції азоту на зразках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а–3; б–4; в–7; д–9; е–13. з – метанолу на зразку 7

Рентгенограми усіх синтезованих глиноземів не виявляли чіткої кристалічної структури після прожарювання зразків при 500–550 °С. Відсутність рефлексів на малих кутах засвідчує неупорядкованість і неоднорідність мезопор.

Термічний розклад висушених до сталої маси при 110 °С алюмогелів було досліджено термогравіметрично для зразків 3, 7, 12 і 13 в інтервалі температур 25–1000 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв. Для безтемплатного зразка 3 на кривій *DTG* спостерігали два максимуми при 100 і 430 °С, яким відповідали ендотермічні піки на кривій *DTA*, що узгоджується з втратою 1,0 і 2,5 молів (сумарно) води на 1 моль  $Al_2O_3$ . Остаточна вода поступово видалялася під час нагрівання до 1000 °С.

Отже, розроблена безтемплатна методика синтезу глинозему на основі ПА та ізопропілового спирту дає змогу одержувати аморфні мезопористі зразки  $Al_2O_3$  з діаметром пор в інтервалі 7–20 нм і об'ємом пор до 2,0 см<sup>3</sup>/г.

Робота виконана в рамках українсько-польського проекту за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України.

1. Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A.: General*, 1999, **181**, 399.
2. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S., *Ibid*, 2001, **222**, 299.
3. Attard G.S., Jglyde. C., Goltner C.G., *Nature*, 1995, **378**, 366.
4. Tanev P.T., Pinnavaia T.J., *Science*, 1995, **267**, 865.
5. Pinnavaia T.J., Bagshaw S.A., *Unit. States Patent* 5, 622, 684.
6. Bagshaw S.A., Pinnavaia T.J., *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1102.
7. Muller U., Ruetz R., *Unit. States Patent* 5, 911, 966.
8. Органикум, Москва, Мир, 1979, Т.2.
9. Пенкось Р., *Успехи химии*, 1968, **37**, 647.
10. Турова Н.Я., Козунов В.А., Яновский А.И., *Координац. химия*, 1978, **4**, 1517.
11. Грег С., Синг К., *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.

Надійшла до редакції 07.09.2004 р.

## Синтез мезопористого глинозема на основі ізопропілата алюмінія

Г.И. Жуков<sup>а</sup>, Р. Лебода<sup>б</sup>, Я. Скубишевська-Земба<sup>б</sup>, В.В. Брей<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут сорбції и проблем ендоекології НАН України,

Україна, 03164 Київ, ул. Генерала Наумова, 13; факс: 380 (044) 452-93-27

<sup>б</sup>Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет, Польща, Люблін

Изучены особенности темплатного и безтемплатного синтезов мезопористого оксида алюмінія. Показано, що на основі ізопропілата алюмінія без застосування темплатів можна отримувати зразки аморфного  $Al_2O_3$  з діаметром пор 7–20 нм, удельною поверхністю 350–400 м<sup>2</sup>/г і удельним об'ємом пор до 2 см<sup>3</sup>/г.

## Mesoporous alumina synthesis on the basis of aluminium isopropylate

G.I. Zhukov<sup>a</sup>, R. Leboda<sup>b</sup>, J. Skubiszewska-Zemba<sup>b</sup>, V.V. Brei<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,

Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax: 380 (044) 452-93-27

<sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

The peculiarities of template and non-template syntheses of mesoporous  $Al_2O_3$  have been studied. The possibility of preparing the samples of amorphous  $Al_2O_3$  with pore diameters of 7–20 nm, specific surface of 350–400 м<sup>2</sup>/g as well as specific pore volumes up to 2 см<sup>3</sup>/g on the basis of aluminum isopropylate without using the templates has been shown.