

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 661.725.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА  
НА СИСТЕМЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА– $\eta$ -ОКСИД АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. Э. А. Гусейнова<sup>a,\*</sup>, К. Ю. Аджамов<sup>a</sup>, С. Э. Юсубова<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

<sup>b</sup> Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия”, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

\*e-mail: elvira\_huseynova@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Обсуждены результаты каталитических превращений изопропилового спирта на системе гетерополикислота– $\eta$ -оксид алюминия. Установлено, что модифицирование приводит к увеличению его активности и селективности по кислородсодержащим продуктам. На основе сравнительного анализа продуктов реакции установлено, что активные центры немодифицированного  $\eta$ -оксида алюминия представляют собой исключительно центры Льюиса – сильные кислотные центры Льюиса и сильные основные центры Льюиса, тогда как после модифицирования гетерополикислотой они представлены преимущественно основными – основаниями Бренстеда. Полученные системы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии. Совокупность полученных результатов позволила установить, что в ходе взаимодействия Кеггинской структуры с основным оксидом происходит ее разрушение и образование гетерополианиона, который, обладая отрицательным зарядом, взаимодействует с имеющимися на поверхности электронно-акцепторными Льюисовскими кислотными центрами, образуя поверхностный комплекс типа поверхность – лиганд, который обладая нескомпенсированным отрицательным зарядом, далее и начинает выступать в роли нового основания Бренстеда.

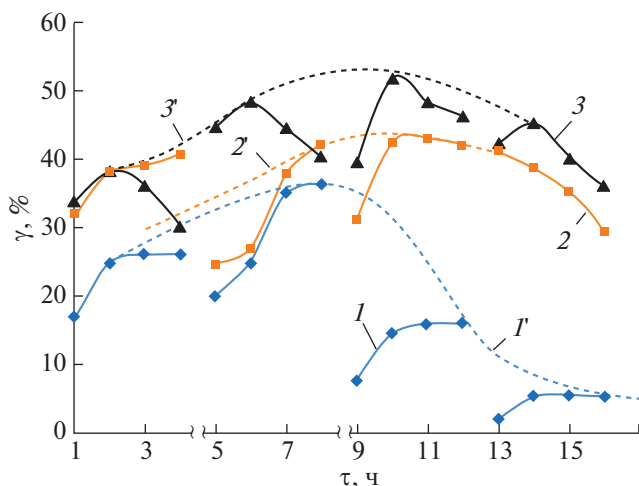
*Ключевые слова:* изопропиловый спирт,  $\eta$ -оксид алюминия, гетерополикислота, катализ

DOI: 10.31857/S0044453720010082

Гетерополикислоты (ГПК) благодаря набору ценных свойств применяются в качестве гетерогенных катализаторов реакций окисления и реакций кислотного типа, а также как бифункциональные катализаторы, обладающие окислительными и кислотными свойствами одновременно [1–5]. Однако, ввиду их небольшой удельной поверхности (1–5 м<sup>2</sup>/г), в условиях гетерогенного катализа их использование часто бывает ограничено. Известны работы, в которых ГПК наносили различные носители (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), что позволило в частности предложить составы новых катализаторов для процессов глубокой гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций, тяжелого вакуумного газойля; селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга, растительного масла и дизельных фракций, изомеризации *n*-алканов, а также получения кислородсодержащих соединений [6–10].

В связи с перспективностью использования ГПК в гетерогенном катализе, естественно возникает вопрос о возможности иммобилизации их

на поверхности и других практически используемых носителей, например,  $\eta$ -оксида алюминия с последующим исследованием каталитической активности. Различным аспектам промышленного использования оксида алюминия посвящено огромное число оригинальных работ и обзоров [11–19]. Обладая термической стабильностью, легкостью регенерации, высокой адсорбционной активностью, оксид алюминия нашел самое широкое применение в качестве адсорбента, носителя, а также в качестве компонента самых распространенных катализаторов и применяется в различных нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессах: риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг и др. Наиболее применяемыми модификациями являются  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ - и  $\chi$ -оксиды алюминия, так как все они обладают развитой поверхностью, но отличаются каталитическими свойствами. Несмотря на проведенные многочисленные исследования оксида алюминия, во многих случаях данный вопрос остается в центре внимания ученых.



**Рис. 1.** Влияние длительности процесса ( $\tau$ ) на степень превращения ( $\gamma$ ) изопропилового спирта в присутствии  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах: 150 (1), 200 (2), 250°C (3). Штриховые линии относятся к соответствующим линиям тренда при температурах 150 (1'), 200 (2'), 250°C (3').

В этой связи несомненный интерес представляет изучение особенностей влияния модифицирования  $\eta$ -оксида алюминия гетерополикислотой на проявляемые им каталитические свойства в процессе превращения изопропилового спирта. Выбор в качестве объекта исследований именно  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  модификации связан с тем, что согласно литературным данным [20] он имеет самую высокую удельную поверхность, которая максимальна в ряду оксидов алюминия:  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > (\chi + \gamma)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что является одним из важных факторов при модифицировании ГПК-той.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор заданного состава готовили пропиткой оксида алюминия раствором ГПК в водном растворе аммиака (из расчета ГПК на  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на предварительно прокаленный в течение 3 ч до 200°C, носитель. В ходе процесса были использованы:

1. байерит (прокаливался в течение 3 ч при 300°C для получения  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
2. водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79, массовая доля аммиака, %, не менее 10%, концентрация 90–100 г  $\text{NH}_3/\text{л}$ );
3. фосформолибденовая гетерополикислота (ГПК)  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
4. спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84).

Каталитические свойства исходного и модифицированного  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучали на проточной

установке в температурном интервале 150–250°C при объемной скорости подачи сырья 75 ч<sup>-1</sup>.

Анализ сырья и жидких продуктов реакции проводили хроматографическим методом на приборе “CHROM 5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием колонки, заполненной сорбентом – ЦЕЛИТ С-22, с 17%-ным полиэтиленгликолем, нанесенным на сорбент. Газовые продукты реакции анализировали на хроматографе “CHROM 5” с детектором по теплопроводности. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты, нанесенный на инзенский кирпич ИНЗ-600. Количественная интерпретация хроматографических пиков, входящих в состав полученного катализата, была определена методом абсолютной калибровки и внутренней нормализации.

Инфракрасные спектры моторного масла регистрировались на спектрометре NicoletIS 10 (“ThermoScientific”) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> и расширением 4.0 см<sup>-1</sup>. Регистрируемые образцы в виде капли сжимались между двумя прозрачными кремниевыми окошками до образования тонкой пленки (капиллярного слоя).

Рентгенофазовый анализ RIGAKU SC-70 в интервале углов 3–60° при угловой скорости сканирования 10 град/мин в  $\text{CuK}$ -излучении (40 кВ, 15 мА).

Морфология поверхности, а также элементный состав образцов изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6610 LV с разрешением по решетке 0.14 нм (со встроенным EDX-анализатором (EDS, Genesis 4000, с применением Si(Li) детектора) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образец для СЭМ закрепляли на углеродных подложках, установленных на медных сетках. При анализе СЭМ изображений этого образца измерялся статистический диаметр частиц.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Каталитические свойства

Выбор изопропилового спирта в качестве модельного сырья связан с высоким уровнем изученности химизма данной реакции, большим объемом накопленного практического материала и возможностью тестирования влияния химического состава модификатора на направление реакции [21–24].

На рис. 1 приведены результаты изменения степени превращения изопропилового спирта в присутствии  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах и длительности процесса. Как видно, заметная активность  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  начала проявляться уже при 150°C: максимальная степень превращения

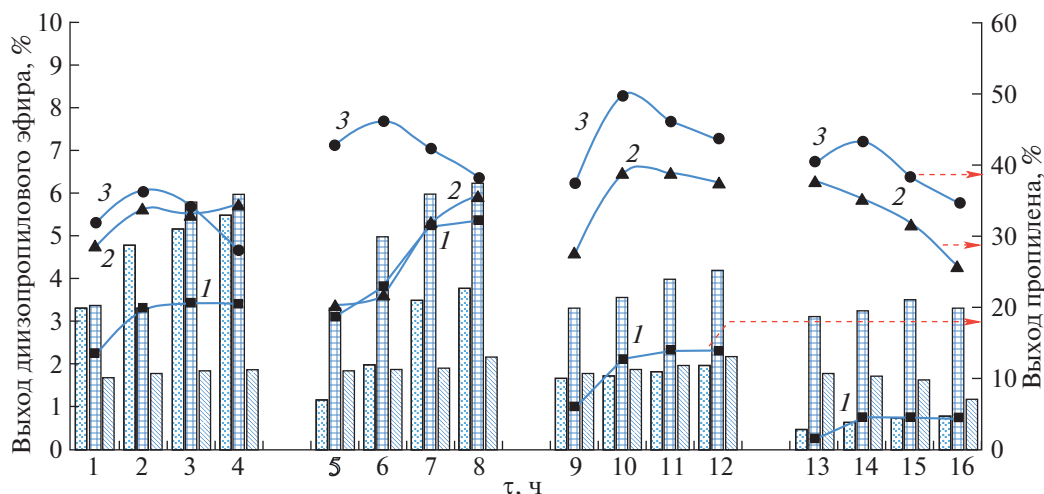


Рис. 2. Влияние длительности процесса на выход диизопропилового спирта (гистограммы) и пропилена (сплошные линии) в присутствии  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах: 150 (1), 200 (2), 250°C (3).

спирта составляла 36.2%. Повышение температуры до 200°C сопровождается ростом степени превращения спирта на 7% и достигала 43.1%. При температуре 250°C был отмечен максимальный показатель степени превращения сырья – 51.8%.

Как видно из представленных на рис. 1 данных, при всех трех исследуемых температурах была отмечена особенность влияния длительности процесса и перерывов “на отдых” на показатели процесса: всякий раз после начала процесса разработка катализатора занимала 2 часа; после повторного включения первичные показатели были ниже, чем отмеченные накануне, однако спустя 2 ч работы прежние показатели вновь достигались и катализатор опять выходил на стационарный уровень.

Следует заметить, что проявляемая  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  каталитическая активность в течение длительного периода времени по-разному изменялась в зависимости от температуры процесса. Так при температуре 150°C степень превращения спирта резко падала уже спустя 8 ч работы, тогда как при более высоких температурах каталитическая активность сохранялась в течение 14–15 ч.

В присутствии  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  изопрпиловый спирт превращается по двум направлениям (рис. 2): дегидратация до пропилена по механизму  $E1$  и до диизопропилового эфира по  $S_N2\beta$ -элиминированию (последний характерен для основных оксидов, а их выход связан с преобладанием того или иного направления этих двух конкурирующих процессов и соответственно природой кислотных центров на поверхности катализатора. Наибольший выход диизопропилового эфира был отмечен при температуре 250°C в период с 3 по 9 ч работы  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора.

На рис. 3 представлены зависимости влияния длительности процесса на степень превращения изопрпилового спирта в присутствии модифицированных ГПК/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие ГПК неоднозначно влияет на активность катализатора: образец, содержащий небольшое количество (5%) ГПК характеризуется низкой степенью превращения спирта, однако, с повышением содержания ГПК в составе катализатора до 7–10%, картина резко меняется на противоположную. Максимальная степень превращения сырья была отмечена при участии

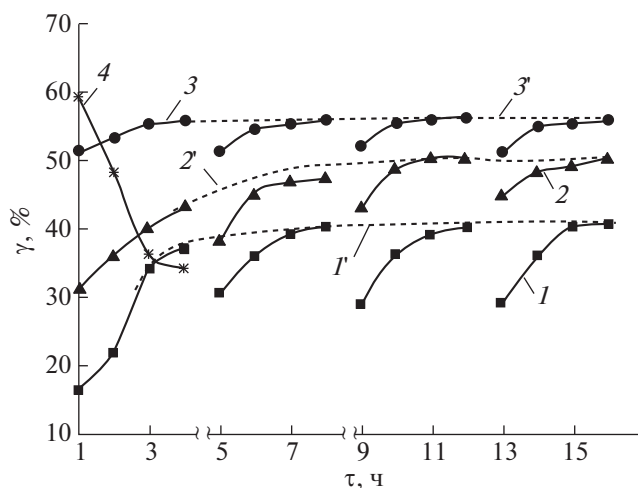


Рис. 3. Влияние длительности процесса на степень превращения изопрпилового спирта в присутствии ГПК/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, в которых содержание ГПК: 5 (1), 7 (2), 10 (3), 13% (4). Штриховые линии относятся к соответствующим линиям тренда при содержании ГПК: 5 (1'), 7 (2'), 10 (3'), 13% (4'). Температура процесса 230°C.

**Таблица 1.** Связь состава катализатора с показателями процесса и соотношением продуктов реакции

Катализатор	$K_{ст.пр.}, \%$	$\tau, ч$	$S_{КС}, \%$	$\alpha_{ацетон}, \% об.$	$\alpha_{эфир}, \% об.$	Соотношение	
						$C_3H_6/KCC$	$C_3H_6O/C_6H_{14}O$
$\eta-Al_2O_3$ (без ГПК)	42	8	14.9	—	6.25	5.72	—
$\eta-Al_2O_3 + 5\%$ ГПК	44.6	7	46.6	16.3	4.5	1.44	3.62
$\eta-Al_2O_3 + 7\%$ ГПК	50.1	11	52.1	17.4	8.7	0.92	2.0
$\eta-Al_2O_3 + 10\%$ ГПК	54.3	3	40.1	14.5	7.3	1.49	1.99
$\eta-Al_2O_3 + 13\%$ ГПК	59.2	1	28.5	10.2	6.7	2.50	1.52

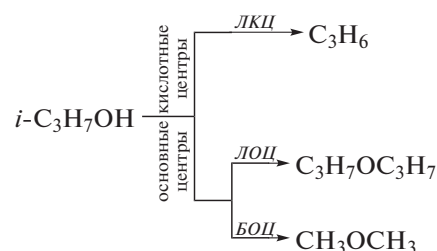
Примечания. Указанная степень превращения спирта и длительность процесса ( $\tau$ ) соответствуют наибольшему выходу кислородсодержащих продуктов для данного образца;  $T = 200^\circ C$ .

в процессе 10% ГПК-содержащего образца и составляла 56%. Резкое уменьшение степени превращения спирта в присутствии 13% ГПК-содержащего образца, вероятно связано с его быстрой дезактивацией.

Также обращает на себя внимание стабильность проявляемых каталитических свойств во время проведения процесса, хотя и здесь наблюдался период активации, аналогичный выше отмеченному для немодифицированных аналогов. Кроме того, модифицированные образцы, содержащие 5, 7, 10 и 13% ГПК проявляли высокую селективность в отношении кислородсодержащих продуктов (табл. 1): показатели селективности 7% ГПК-содержащего образца в 3.5 раза выше, чем у немодифицированного. Характерной особенностью влияния ГПК является также присутствие в продуктах реакции ацетона (в присутствии исходного образца ацетон не образовывался).

Характер образующихся продуктов позволяет предположить, что активные центры немодифицированного оксида алюминия представляют собой исключительно центры Льюиса — сильные кислотные центры Льюиса и сильные основные центры Льюиса, которые ответственны за высокое содержание пропилена ( $E1$  механизм; учитывая низкие температуры процесса вкладом образования пропилена из эфира можно пренебречь) и эфира ( $S_N2$  механизм) соответственно. Учитывая высокое соотношение пропилена к суммарному выходу кислородсодержащих, можно предположить, что на поверхности  $\eta-Al_2O_3$  сильные кислотные центры Льюиса составляют большинство, что хорошо согласуется с литературными данными [13, 19, 25].

Для удобства рассмотрения вклада кислотных центров Льюиса и основных (как Льюиса, так и Бренстеда), рассмотрим соотношение образующихся на них продуктов реакции:



Сравнительный анализ продуктов реакции, образующихся в присутствии модифицированных образцов, показал, что ввод 5% ГПК приводит к резкому росту выхода ацетона (максимально высокое значение соотношения ацетон/эфир и одно из наиболее высоких пропилен/КСС), тогда как характеризующийся наибольшим выходом КСС соединений образец с 7% ГПК, напротив, имеет самое низкое соотношение пропилен к КСС. Следовательно активные центры последнего представлены преимущественно основными, которые в соответствии с соотношением ацетона к эфиру являются основаниями Бренстеда. Здесь следует отметить, что преобладание ацетона над эфиром характерно для всех модифицированных образцов и в корне отлично от немодифицированного. Увеличение содержания ГПК до 10 и далее до 13% сопровождается вкладом кислотных центров Льюиса и уменьшением вклада основных. Несмотря на кажущуюся противоречивость, подобные результаты возможны, если предположить, что при сорбции ГПК на  $\eta-Al_2O_3$  она теряет свою структуру.

#### Фазовый состав

Согласно результатам, полученным в ходе рентгенофазового анализа, исследуемые образцы являются слабо окристаллизованными, т.е. преимущественно рентгеноаморфными и представлены  $\eta$ -,  $\chi$ - и  $\gamma$ -модификациями (рис. 4а), что объясняется предысторией образца — прекурсора — байерита и температурой его прокаливания. Эти данные хорошо согласуются с приведенными в рабо-

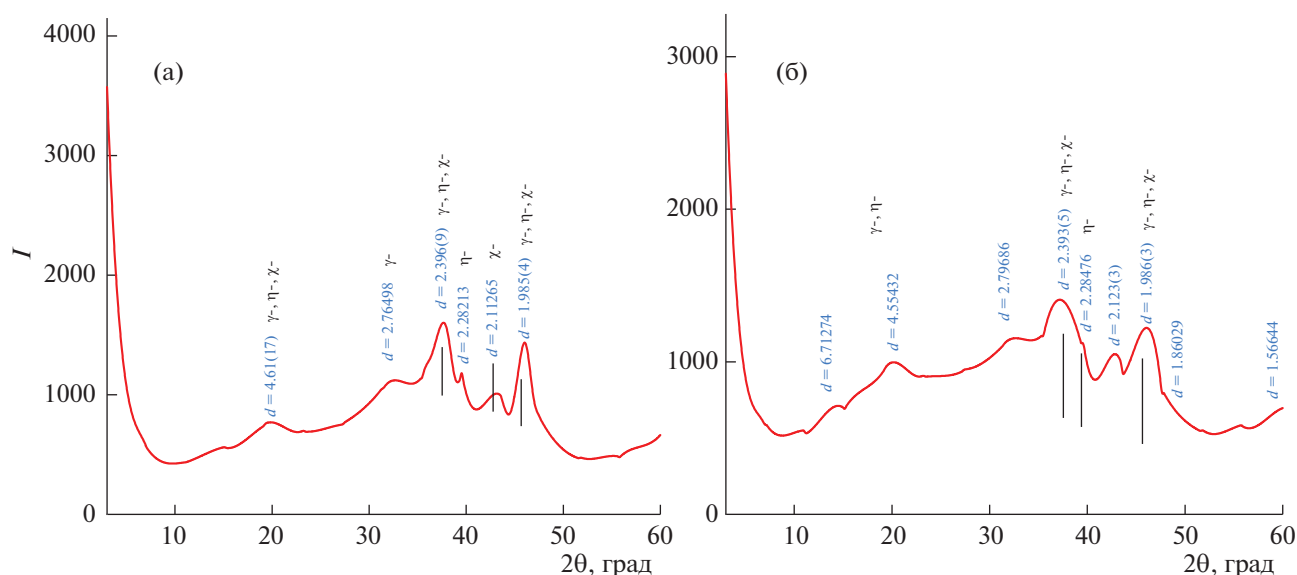


Рис. 4. Рентгенограммы исходного  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и модифицированного (б)  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7% ГПК.

тах [8–11], согласно которым природа исходного соединения гидроксида алюминия (аморфный гидроксид алюминия, псевдобемит, бемит, байерит, гиббсит) при термообработке оказывает определяющее влияние на формирование метастабильных форм оксида алюминия ( $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\zeta$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

На дифрактограмме немодифицированного оксида алюминия хорошо заметно наличие трех сильно размытых гало в области 15–30 и 35–50° $2\theta$ , которые соответствуют наиболее интенсивным рефлексам на углах дифракции 32.4° и 42.67°  $2\theta$  и относятся к характерным для  $\gamma$ - и  $\eta$ -модификациям оксида алюминия соответственно.

Таблица 2. Влияние модифицирования на структурные характеристики образцов  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

№ пика	$2\theta$ , град	$d$ , Å	$h$ , имп/с	$l$ , град	$I_{\text{интегр}}$ , имп/град	$w_{\text{интегр}}$ , град	ОКР, Å
Исходный $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$							
1	19.2	4.61	111	6.0 (7)	710 (130)	6 (3)	112.1
2	32.40	2.76	457.86	2.063	811.10	1.7715	330.8
3	37.53	2.39	408 (58)	2.06 (17)	1309 (56)	3.2 (6)	126.2
4	39.311	2.29	409.091	2.063	725.33	1.7730	121.7
5	42.67	2.12	460.956	2.063	817.70	1.7739	—
6	45.66	1.99	394 (57)	1.66 (9)	763 (39)	1.9 (4)	74.3
Модифицированный $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 7% ГПК							
1	12.94	6.834	317.927	2.479	1030.71	3.24198	
2	19.80	4.478	382.586	2.479	1240.78	3.24314	94.3
3	31.83	2.809	364.316	2.479	1182.75	3.24648	330.6
4	37.55 (8)	2.393 (5)	553 (68)	4.3 (3)	4674 (595)	8 (2)	103.6
5	39.40	2.284	463.848	2.479	1507.3	3.24955	100.8
6	42.56 (7)	2.123 (3)	198 (41)	1.0 (3)	376 (115)	1.9 (10)	
7	45.64 (6)	1.986 (3)	562 (68)	2.48 (17)	2651 (270)	4.7 (11)	69.9
8	48.73	1.867	314.618	2.47952	1023.94	3.25455	
9	58.95	1.565	357.932	2.47952	1167.55	3.26193	

Обозначения:  $2\theta$  — угол, положение пика,  $d$  — межплоскостное расстояние,  $h$  — высота,  $l$  — полуширина,  $I$  — интенсивность,  $w$  — ширина.

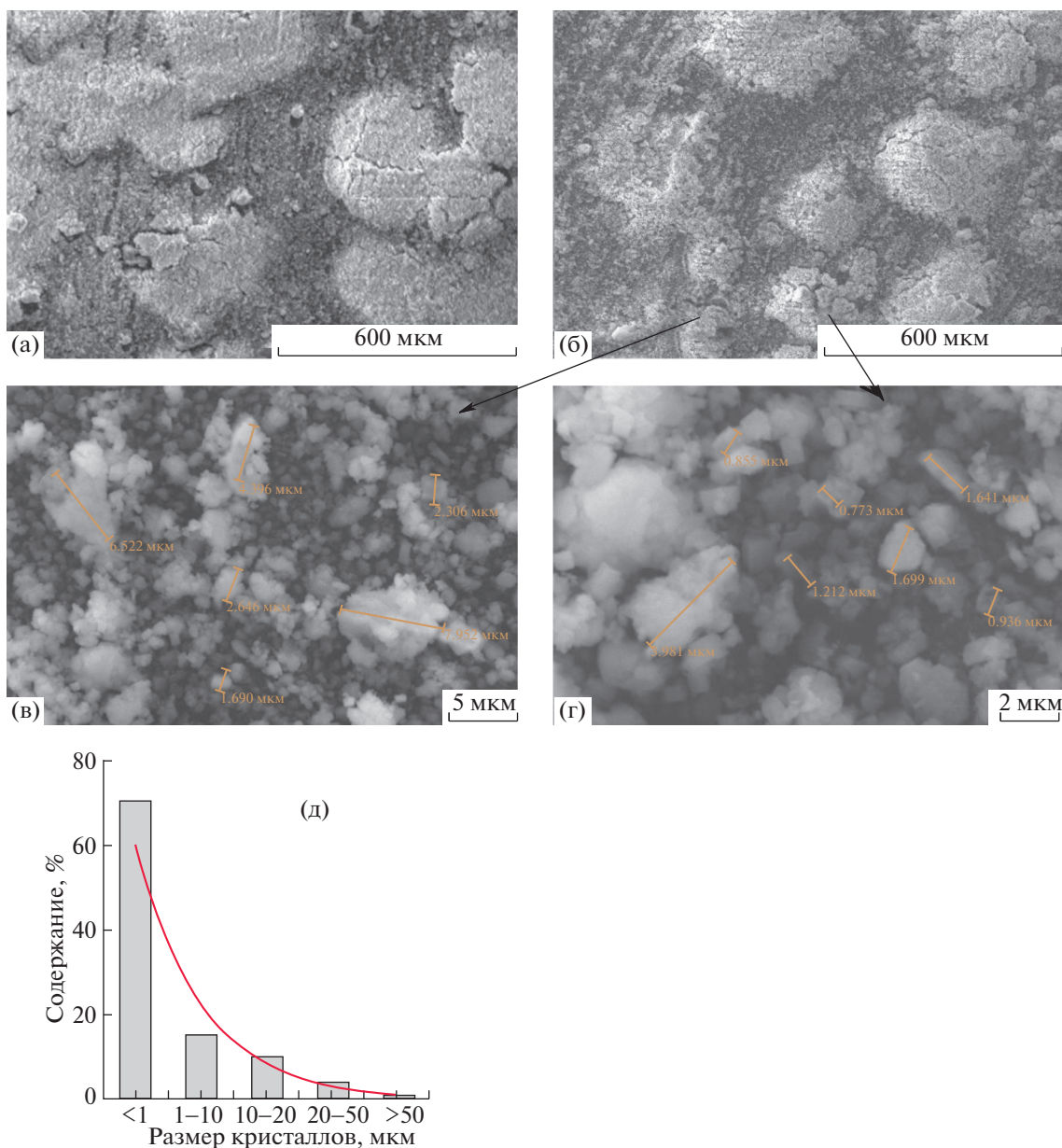


Рис. 5. Микрофотографии исходного  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и модифицированного  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7% ГПК: общий вид (б), структура отдельных частиц (в, г) и гистограмма их распределения по размерам (д).

На дифрактограмме образца, модифицированного ГПК (рис. 46), фиксируется появление новых пиков на  $12.9^\circ$ ,  $48.73^\circ$  и  $58.96^\circ 2\theta$ , которые можно отнести к (гидр)оксиду молибдена на фоне сохраняющихся рентгеноаморфных фаз.

Пиков фосфора на дифрактограмме не наблюдается, что возможно связано или с его малым количеством (4.65 мас. %) или с его внедрением в оксид алюминия. Кроме того, в 2–3.4 раза возрастает высота и интегральная интенсивность рефлексов на  $19.8^\circ$ ,  $37.55$ ,  $39.4$ ,  $46.64$ , что является следствием увеличения относительного содержания  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фоне уменьшения прочих фаз ок-

сида алюминия (табл. 2). Причиной данных изменений могут являться условия приготовления модифицированного образца, в частности, стадия дополнительной прокалики. Также обращает на себя внимание изменение межплоскостных расстояний и уширение рефлексов на углах  $19.8^\circ$ ,  $37.55$ ,  $39.4$ ,  $45.62\theta$  (интегральная ширина увеличилась на 20–110%), в модифицированном образце. Следовательно, имеющий частичный место фазовый переход сопровождается заметным диспергиванием исходной фазы, что подтверждается уменьшением области когерентного рассеяния

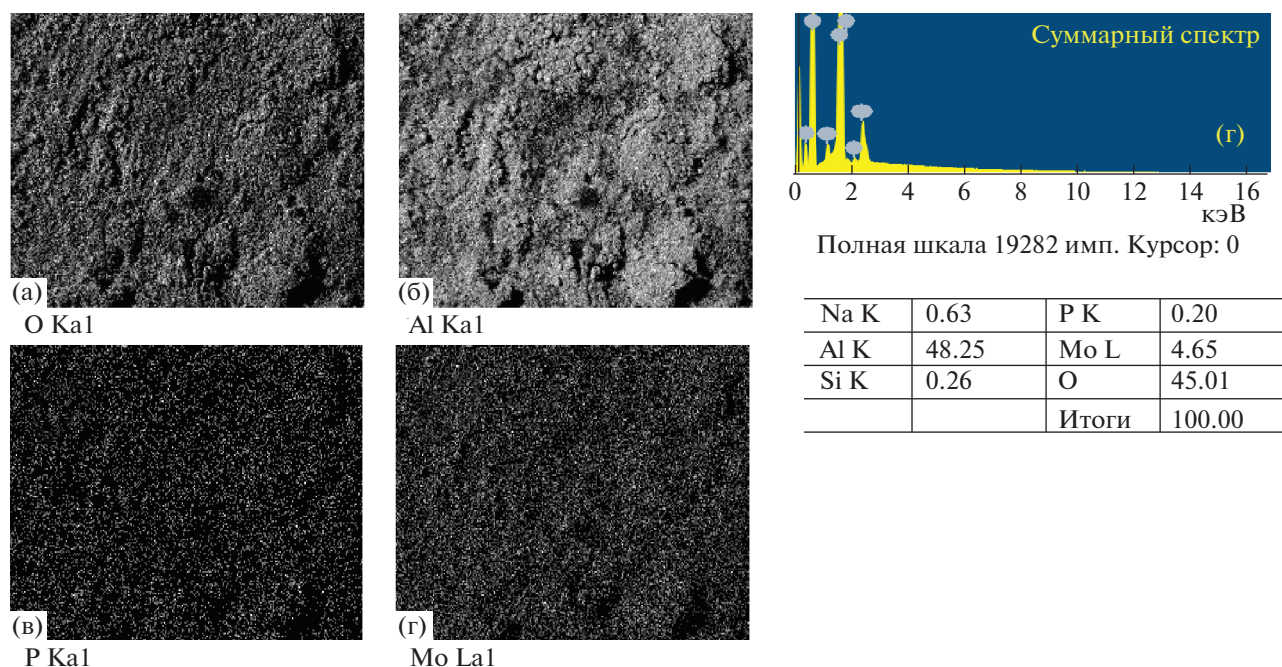


Рис. 6. Рентгеновские карты распределения химических элементов (а–г) и EDX-анализ  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7% ГПК (д).

(табл. 2) и возможно проявлением микродеформаций в этой структуре.

### Морфология поверхности

На рис. 5 приведены электронно-микроскопические снимки исходного и модифицированного оксида алюминия. Как видно, если поверхность немодифицированного образца выглядит как плотноупакованные крупные агломераты (рис. 5а), то после ввода 7% ГПК морфология и размеры этих образований изменились: они разрушились и теперь представлены двумя типами (см. кривую распределения частиц по размерам): в подавляющем большинстве – высокодисперсными частицами окосферической формы их агрегатами, размер которых составляет более 50 мкм (формирование мелкодисперсных частиц хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа) и незначительным количеством мкм соответственно (рис. 5б–5г), и их рыхлая упаковка должна обеспечивать более высокую площадь поверхности, что, как было сказано выше, является одним из необходимых условий эффективного использования ГПК в гетерогенном катализе.

Проведенное в дополнении к СЭМ рентгеновское картирование (рис. 6а–6г) и полуколичественный EDX-анализ (рис. 6д), показали, что при модифицировании оксида алюминия ГПК содержание молибдена и фосфора составляло 0.2 и 4.65 мас. % соответственно, и которые были равномерно распределены в объеме образца.

ИК-спектроскопические исследования были проведены *ex situ* (рис. 7) для двух типов оксида алюминия: немодифицированного и модифицированного ГПК-той образцов  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У всех без исключения исследуемых образцов оксида алюминия есть 2 общих признака:

1. Присутствие слабоинтенсивной колебательной моды – поперечного оптического фонона, с максимумом, расположенным около  $450\text{ см}^{-1}$ , который в соответствии с литературными данными [13, 26–29] свидетельствует об образовании колебаний растяжения связи  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ , характерных для кристаллического оксида алюминия.

2. В ИК-спектрах присутствует одиночный интенсивный пик при  $1632\text{ см}^{-1}$ , относящийся к деформационным колебаниям связей  $\text{O}-\text{H}$  молекулярной воды ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), наблюдается его расщепление; при этом интенсивность последней у модифицированных образцов выше.

Последующий сравнительный анализ показал, что исследуемым четырем образцам присущи следующие отличия:

1. В исходном оксиде алюминия (рис. 7а) до участия в процессе поверхностные  $\text{OH}$ -группы представлены преимущественно мостиковыми  $\text{OH}$ -, расположенными между двумя атомами алюминия, имеющими координационное число 1 и 2, о чем свидетельствуют полосы при  $3742\text{ см}^{-1}$  (связана с двумя октаэдрическими ионами алюминия; в работе [30] приведена величина протонного сродства  $\text{PA} = 1410\text{--}1440\text{ кДж/моль}$ , что указывает на присущую ей среднюю кислотность) и

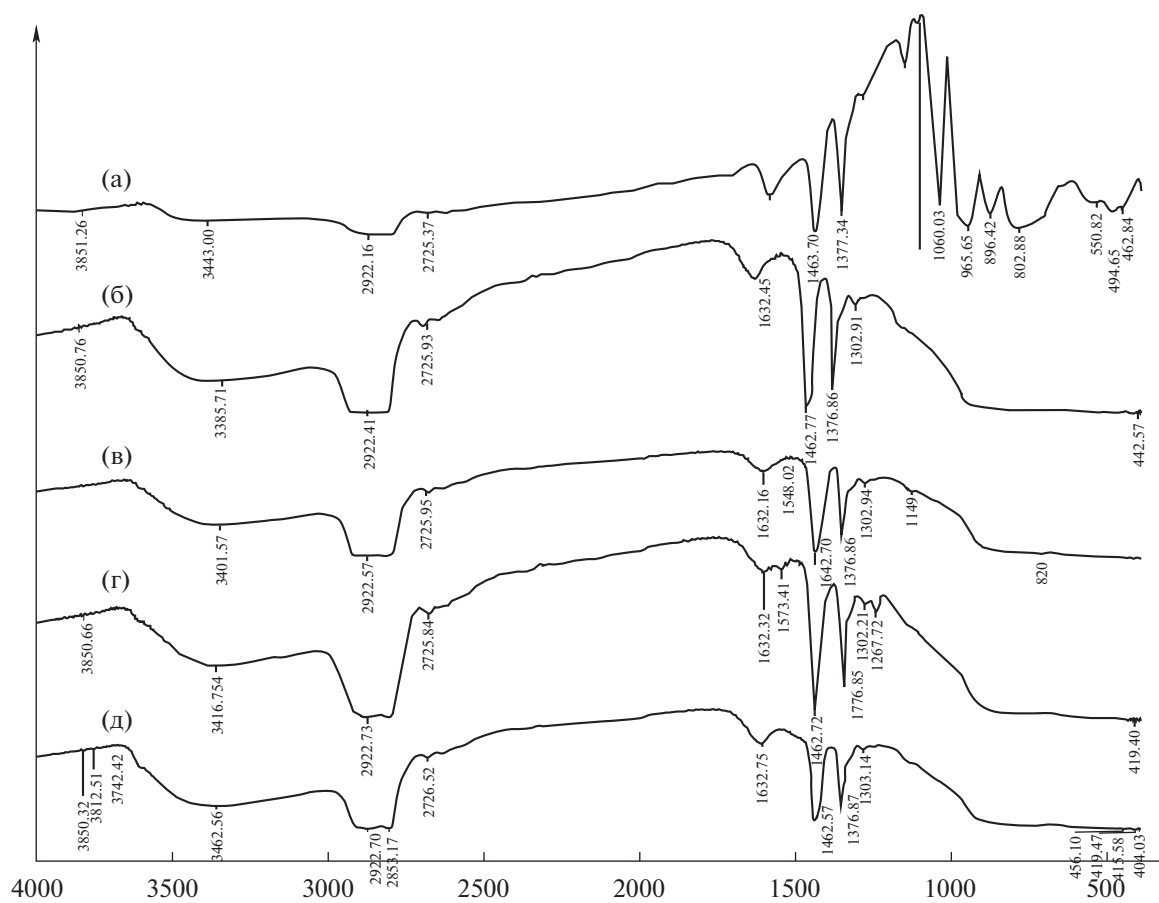


Рис. 7. ИК-спектры  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : исходного до катализа (а) и после (б), модифицированного  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7% ГПК до катализа (в) и после (г), а также исходный модификатор – фосформolibденовая гетерополициклота (д).

$3813\text{ см}^{-1}$  (высокочастотная ОН-группа, связана с тетраэдрическим ионом алюминия, согласно данным тех же авторов  $\text{РА} = 1440\text{--}1590\text{ кДж/моль}$ , следовательно, данные гидроксильные группы обладают минимальной кислотностью) соответственно; у этого же образца после участия в процессе данные полосы полностью исчезают, что вероятно связано с произошедшими поверхностными изменениями – образованием и выделением молекул воды и образованием Льюисовских кислотных ( $\text{Al}^{3+}$ ) и основных ( $\text{O}^{2-}$ ) центров (результаты каталитических превращений изопропилового спирта в присутствии немодифицированного оксида алюминия согласуются с данной моделью – наличием преимущественно центров Льюиса; в модифицированных образцах данные полосы отсутствуют; эти данные косвенно позволили отметить наличие в  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  алюминиевых вакансии случайным образом распределяются между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями).

2. В спектре немодифицированного образца, после участия в каталитическом процессе (рис. 7б) отмечено появление полосы пропуска-

ния при  $1533,41\text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие поверхностных карбонатных групп, координированных к  $\text{Al}^{3+}$ ; вероятно, что эти группы, прочно адсорбируясь в ходе процесса, блокируют активные центры и ответственны за быстрое падение каталитической активности этого образца.

3. Для всех четырех образцов оксида алюминия в области  $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , соответствующей поглощению валентных колебаний связей О–Н, наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $3416\text{ см}^{-1}$  (для немодифицированных), и, смещенных в более низкочастотную область до  $3404$  и  $3385\text{ см}^{-1}$  (для модифицированных образцов; рис. 7в и 7г), что, вероятно, связано с присутствием модификатора; также обращает на себя внимание снижение интенсивности у модифицированных образцов, что указывает на взаимодействие модификатора с носителем.

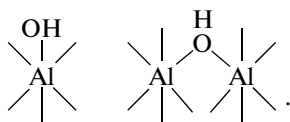
4. Отмеченные у используемой в качестве модификатора исходной ГПК (рис. 7д) полосы при  $462.84$ ,  $494.65$ ,  $550.82$ ,  $802.88$ ,  $896.42$ ,  $965.65$ ,  $1060.03$ ,  $1124.55$ ,  $1167.45$ , после нанесения на оксид



алюминия исчезли, что свидетельствует об отсутствии Кеггинской структуры на поверхности.

Совокупность рассмотренных данных позволяет предположить следующий механизм эволюции активных центров системы ГПК/оксид алюминия:

I. Первоначально на поверхности оксида присутствуют: ЛКЦ (координационно-ненасыщенные атомы алюминия  $Al^{3+}$ ) и ЛОЦ (координационно-ненасыщенные атомы кислорода  $O^{2-}$ ); не проявляющие каталитическую активность, однако отмеченные по результатам ИК-исследований (мостиковые и терминальные гидроксидные группы) свидетельствуют о присутствии некоторого количества БКЦ, которые согласно модели Кнойзингера–Ратнасами, являющейся на сегодняшний день наиболее полной и наиболее соответствующей уровню современных знаний об оксиде алюминия [28, 29] имеют следующее строение:



II. На этапе модифицирования ГПК происходит взаимодействие (возможна многоточечная диссоциативная адсорбция ГПК) ее катиона с гидроксигруппой (дегидратация) БКЦ с переходом в ЛКЦ (на ИК-спектрах модифицированных образцов полосы мостиковых и терминальных гидроксидных групп исчезают).

III. ЛКЦ, имеющиеся на поверхности взаимодействуют с ГПА, образуя поверхностный комплекс. Учитывая, что наибольшая электронная плотность в ГПА сосредоточена на атомах кислорода в угловых группах  $M-O-M$ , то именно через кислород этой группы происходит образование связи с ЛКЦ.

IV. Принимая во внимание, что  $\eta-Al_2O_3$  характерны преимущественно слабые ЛКЦ, то заряд ГПА будет компенсирован только частично, то поверхностный комплекс станет проявлять свойства БОЦ – акцептора водорода, что и было отмечено в ходе каталитических исследований.

Таким образом, принимая во внимание совокупность полученных данных и результаты каталитической активности системы ГПК/ $\eta-Al_2O_3$  в процессе превращения изопропилового спирта, можно предположить, что при взаимодействии Кеггинской структуры с основным оксидом происходит разрушение ее структуры с образованием гетерополианиона (ГПА). Последний, обладая отрицательным зарядом, взаимодействует с имеющимися на поверхности электронно-акцепторными центрами – ЛКЦ. В соответствии с результатами авторов [19, 27, 30, 31], концентрация слабых ЛКЦ на поверхности  $\eta-Al_2O_3$  в разы

превосходит содержание средних и сильных (последних практически нет), вследствие чего вероятно взаимодействие ГПА происходит, по всей видимости, со слабыми кислотными центрами, которые не могут полностью компенсировать отрицательный заряд ГПА. В результате этого образуется поверхностный комплекс типа поверхность–лиганд, обладающий отрицательным зарядом, который далее начинает выступать в роли акцептора водорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина Е.А. Гетерополиосоединения / Е.А. Никитина. М.: Госхимиздат, 1962. 422 с.
2. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. 232 с.
3. Максимов Г.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 480.
4. Xavier López, Jorge J. Carbó, Carles Bo, Josep M. // Chem. Soc. Rev. 2012. № 41. P. 7537.
5. Jian Zhou, Yan Liu, Yang Hu, Chuang Zhou, Zhuohong Yang // Industrial Crops and Products. 2016. V. 94. P. 424.
6. Кожевников И.В. Катализ гетерополиосоединениями. М.: Знание, 1985. 32 с.
7. Салаев М.Р., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 786.
8. Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 1.
9. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. С. 92.
10. Патент РФ № 2400467. Способ получения диизопропилового эфира / Стыщенко В.Д., Лавриненко А.А., Винокуров В.А. Опубликовано 27.09.2010. Бюл. № 27.
11. Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 446.
12. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова., 1998. 82 с. (Сер. Экология. Вып. 50).
13. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2010. 288 с.
14. Alberto M., Becerra María E., Iriarte Adolfo E., Castro Luna // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2003. V. 79. I. 1. P. 119.
15. Kim P.J., Joo B.H., Kim W., Kim Y., Kim I.K., Song J.Yi. // Catalysis Letters. 2005. V. 104. I. 3–4. P. 181.
16. Ланин С.Н., Банных А.А., Виноградов А.Е., Ковалева Н.В., Ланина К.С., Николаев С.А. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1047.
17. Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 31.

18. *Лавренов А.В., Дулякин В.К.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 249.
19. *Котлованова Н.Е., Матвеева А.Н., Омаров Ш.О. и др.* // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 410.
20. *Sung D.M., Kim Y.H., Par E.D., Yie J.E.* // Research on Chemical Intermediates. 2010. V. 36. P. 653.
21. *Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Черняк С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 429.
22. *Qi W., Su D.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3212.
23. *Su D.S., Zhang J., Frank B. et al.* // Chem. Sus. Chem. 2010. V. 3. P. 169.
24. *Serp P., Corrias M., Kalck P.* // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. P. 337.
25. *Lundie D.T., McInroy A.R., Marshall R. et al.* // Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. P. 11592.
26. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л.В. / Под ред. д.х.н. проф. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
27. *Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 137.
28. *Паукитис Е.А.* ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
29. *Чукин Г.Д., Сергиенко С.А., Селезнев Ю.Л. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 3. С. 427.
30. *Романова Р.Г., Петрова Е.В.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 141.
31. *Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 45. № 3. С. 407.