

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 661.725.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА
НА СИСТЕМЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА– η -ОКСИД АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. Э. А. Гусейнова^{а,*}, К. Ю. Аджамов^а, С. Э. Юсубова^б

^а Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

^б 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– η -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 η -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, η -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 м²/г), в условиях гетерогенного катализа их использование часто бывает ограничено. Известны работы, в которых ГПК наносили различные носители (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂), 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, η -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 γ -, η -, θ - и χ -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.

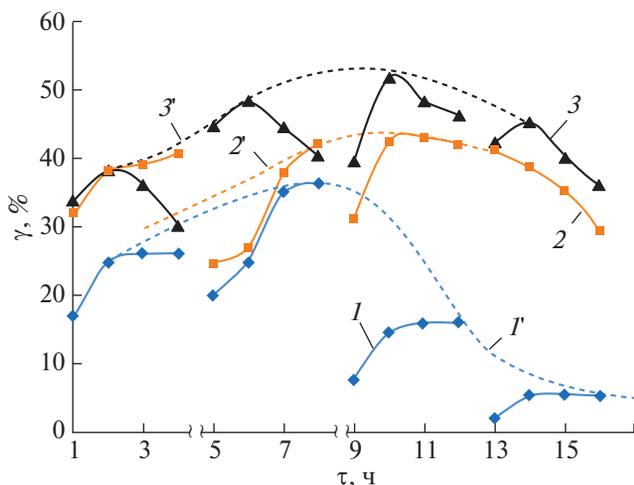


Рис. 1. Влияние длительности процесса (τ) на степень превращения (γ) изопропилового спирта в присутствии η - Al_2O_3 при различных температурах: 150 (1), 200 (2), 250°C (3). Штриховые линии относятся к соответствующим линиям тренда при температурах 150 (1'), 200 (2'), 250°C (3').

В этой связи несомненный интерес представляет изучение особенностей влияния модифицирования η -оксида алюминия гетерополикислотой на проявляемые им каталитические свойства в процессе превращения изопропилового спирта. Выбор в качестве объекта исследований именно η - Al_2O_3 модификации связан с тем, что согласно литературным данным [20] он имеет самую высокую удельную поверхность, которая максимальна в ряду оксидов алюминия: η - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > (\chi + \gamma)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Al_2O_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 η - Al_2O_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 η - Al_2O_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 η - Al_2O_3 изучали на проточной

установке в температурном интервале 150–250°C при объемной скорости подачи сырья 75 ч^{-1} .

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^{-1} и расширением 4.0 см^{-1} . 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 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 η - Al_2O_3 при различных температурах и длительности процесса. Как видно, заметная активность η - Al_2O_3 начала проявляться уже при 150°C: максимальная степень превращения

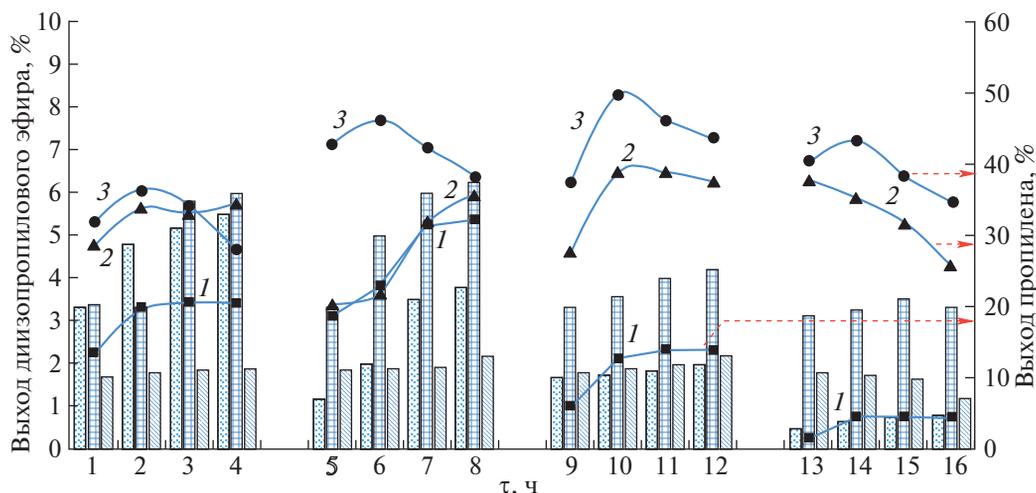


Рис. 2. Влияние длительности процесса на выход диизопропилового спирта (гистограммы) и пропилена (сплошные линии) в присутствии $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах: 150 (1), 200 (2), 250°C (3).

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

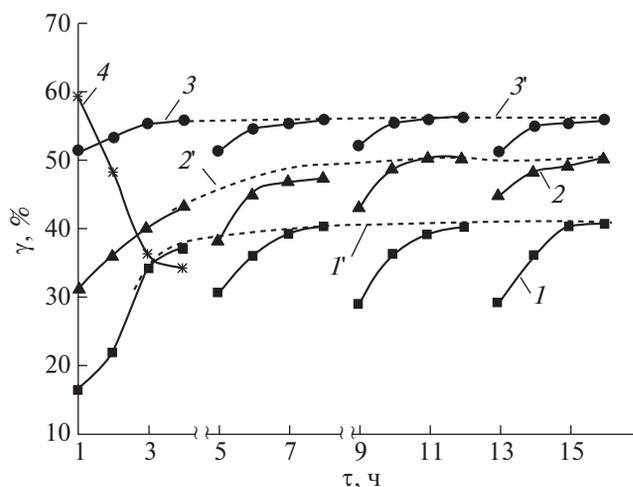


Рис. 3. Влияние длительности процесса на степень превращения изопрпилового спирта в присутствии ГПК/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, в которых содержание ГПК: 5 (1), 7 (2), 10 (3), 13% (4). Штриховые линии относятся к соответствующим линиям тренда при содержании ГПК: 5 (1'), 7 (2'), 10 (3'),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

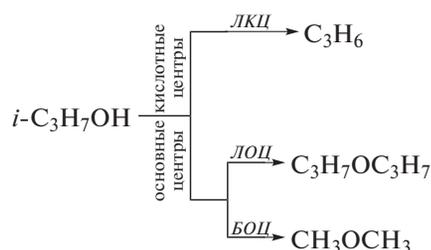
Примечания. Указанная степень превращения спирта и длительность процесса (τ) соответствуют наибольшему выходу кислородсодержащих продуктов для данного образца; $T = 200^\circ C$.

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 η -, χ - и γ -модификациями (рис. 4а), что объясняется предысторией образца — прекурсора — байерита и температурой его прокаливания. Эти данные хорошо согласуются с приведенными в рабо-

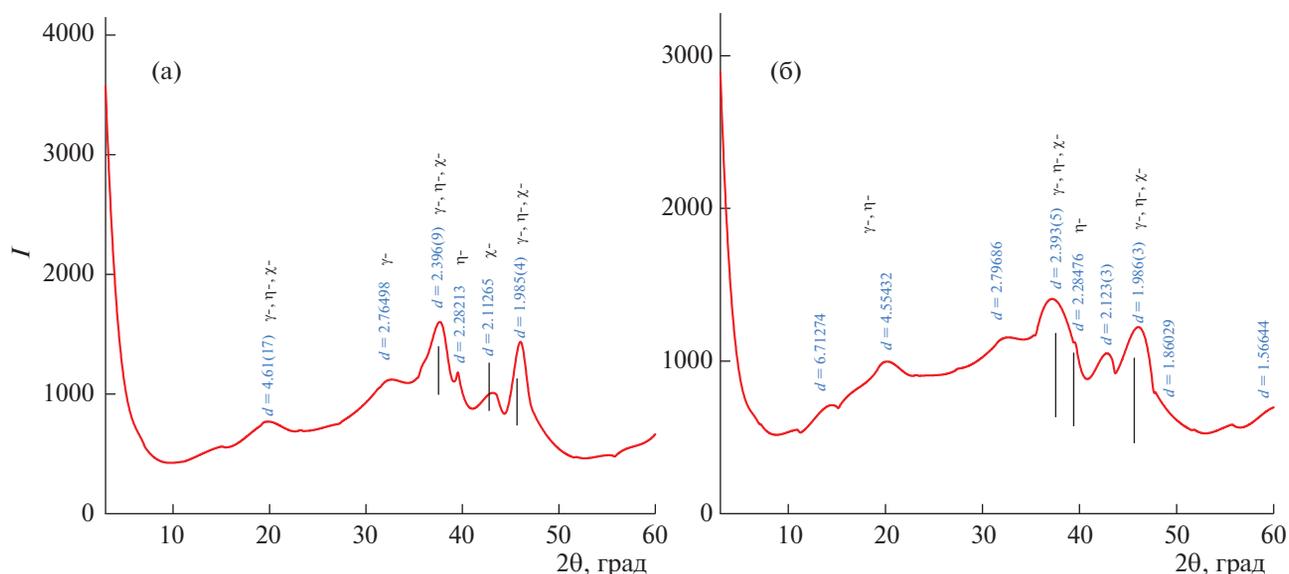


Рис. 4. Рентгенограммы исходного η - Al_2O_3 (а) и модифицированного (б) η - Al_2O_3 + 7% ГПК.

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 (γ -, η -, ζ - и θ - Al_2O_3).

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

Таблица 2. Влияние модифицирования на структурные характеристики образцов η - Al_2O_3

№ пика	2θ , град	d , Å	h , имп/с	l , град	$I_{\text{интегр}}$, имп/град	$w_{\text{интегр}}$, град	ОКР, Å
Исходный η - Al_2O_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 η - Al_2O_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: 2θ — угол, положение пика, d — межплоскостное расстояние, h — высота, l — полуширина, I — интенсивность, w — ширина.

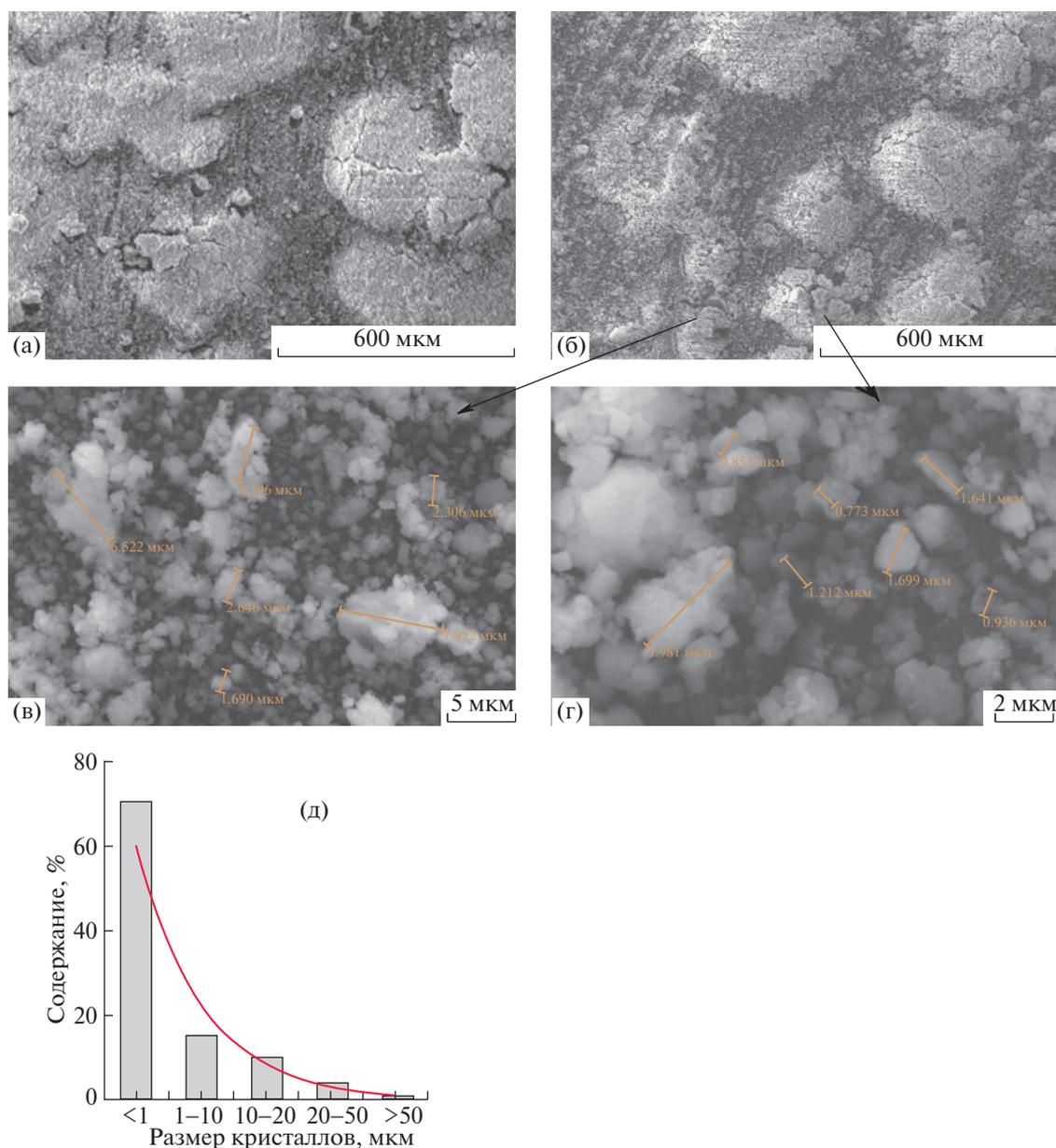


Рис. 5. Микрофотографии исходного η - Al_2O_3 (а) и модифицированного η - Al_2O_3 + 7% ГПК: общий вид (б), структура отдельных частиц (в, г) и гистограмма их распределения по размерам (д).

На дифрактограмме образца, модифицированного ГПК (рис. 46), фиксируется появление новых пиков на 12.9° , 48.73° 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° , 37.55 , 39.4 , 46.64 , что является следствием увеличения относительного содержания η - Al_2O_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° , 37.55 , 39.4 , 45.62θ (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

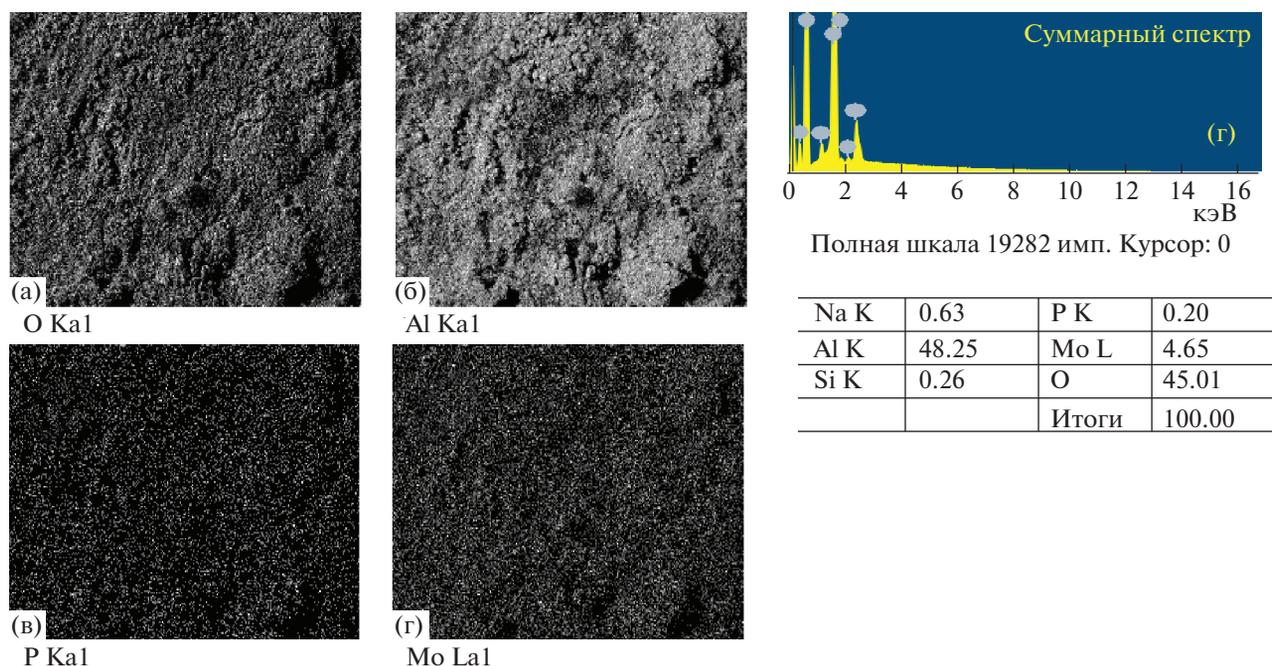


Рис. 6. Рентгеновские карты распределения химических элементов (а–г) и EDX-анализ η - Al_2O_3 + 7% ГПК (д).

(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 η - Al_2O_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 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 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 OH -группы представлены преимущественно мостиковыми OH -, расположенными между двумя атомами алюминия, имеющими координационное число 1 и 2, о чем свидетельствуют полосы при 3742 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

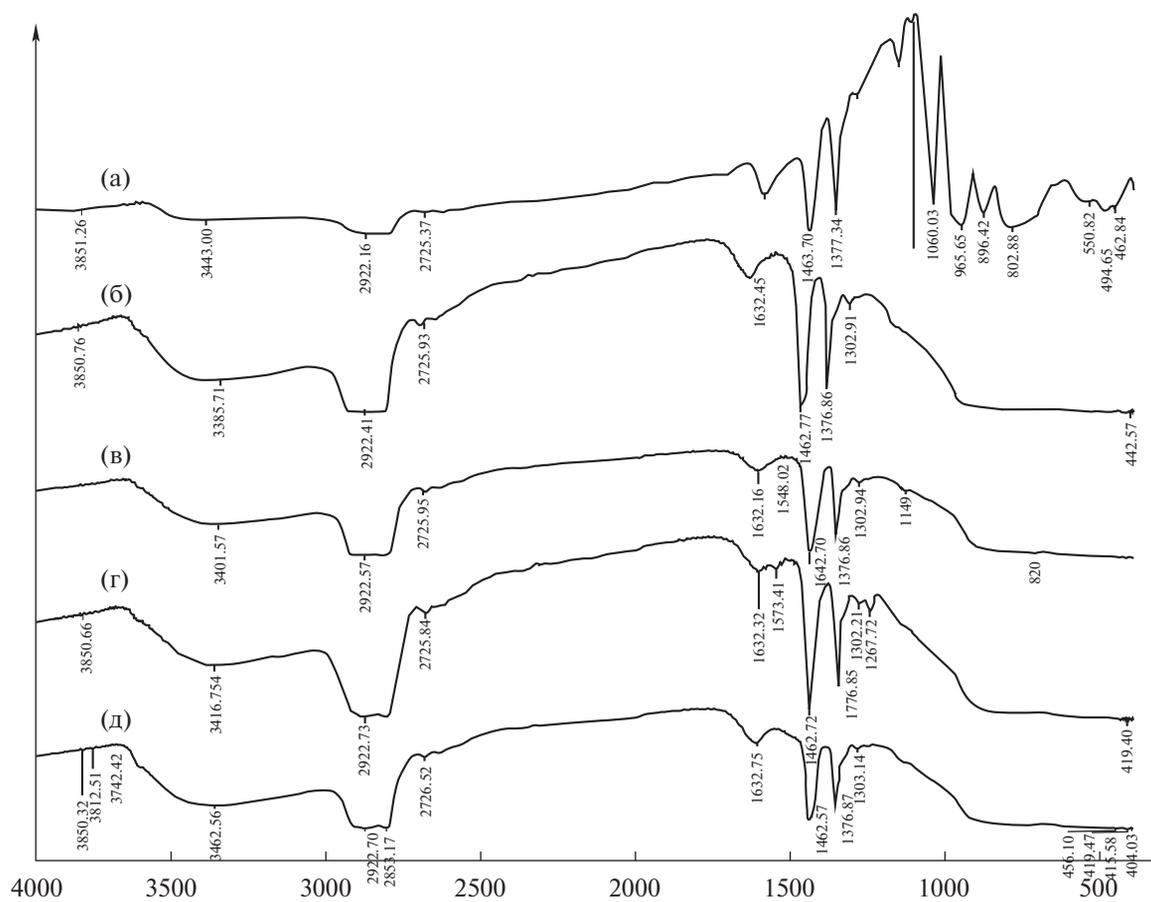


Рис. 7. ИК-спектры η - Al_2O_3 : исходного до катализа (а) и после (б), модифицированного η - Al_2O_3 + 7% ГПК до катализа (в) и после (г), а также исходный модификатор – фосформolibденовая гетерополициклота (д).

3813 см^{-1} (высокочастотная ОН-группа, связана с тетраэдрическим ионом алюминия, согласно данным тех же авторов $\text{PA} = 1440\text{--}1590\text{ кДж/моль}$, 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 (Al^{3+}) и основных (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 η - Al_2O_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 Al^{3+} ; вероятно, что эти группы, прочно адсорбируясь в ходе процесса, блокируют активные центры и ответственны за быстрое падение каталитической активности этого образца.

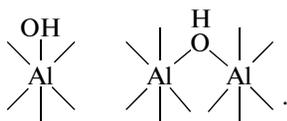
3. Для всех четырех образцов оксида алюминия в области $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующей поглощению валентных колебаний связей О–Н, наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 3416 см^{-1} (для немодифицированных), и, смещенных в более низкочастотную область до 3404 и 3385 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. *Кожневиков 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.