

УДК 541.183

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТСОДЕРЖАЩЕГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА**

С.Э. Юсубова¹, Э.А. Гусейнова¹, К.Ю. Аджамов²

¹Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности,

AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; email: elvira_huseynova@mail.ru

²Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности

Изучены катализитические свойства гетерополикислотсодержащего оксида алюминия (ГПС – η - Al_2O_3 и ГПС – γ - Al_2O_3) в реакциях превращения изопропилового спирта. Установлено, что ввод ГПК в состав γ - Al_2O_3 способствует увеличению степени превращения сырья в 1,5 раза (до 66.3% при 250°C), переведя изначально менее активную форму оксида в более активную; ввод ГПК в состав η - Al_2O_3 , напротив, сопровождается снижением конверсии на 10%. Сделан вывод о том, что присутствие ГПК приводит к перераспределению кислотно-основных свойств поверхности и как следствию изменению направления реакций: появление бренстедовских кислотных центров приводит к увеличению выхода ацетона и метилэтилкетона и снижению дихизопропиловогоэфира.

Ключевые слова: оксид алюминия, изопропиловый спирт, гетерополикислота, ацетон, метилэтилкетон, дихизопропиловый эфир

ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным [1], годовое производство оксида алюминия в мире превышает 115 млн. тонн. Это связано с широким спектром сфер применения систем на его основе.

Сорбенты на основе оксида алюминия активно применяются в качестве осушителя воздуха и газов, очистки водных растворов от органических соединений, нефтегазовых потоков от хлора и галогенсодержащих углеводородов.

Оксид алюминия является также важнейшим промышленным катализатором: он применяется в процессе дегидратации спиртов в соответствующие олефины, метилфенилкарбинола в стирол, в процессе Клауса, но основная его часть используется в качестве компонентов носителей катализаторов для процессов, которые проводятся под давлением водорода (гидроочистка, гидрокрекинг, гидрирование, риформинг и др.) [2-5].

Несмотря на то, что изучению оксида алюминия и систем на его основе посвящено большое число публикаций, про-

блема повышения активности и совершенствования этих катализаторов остается актуальной. Известным направлением является модификация оксида алюминия различными анионами [6-9]. В 60-е годы XX вв. появились первые промышленные катализаторы риформинга и изомеризации на основе фторид- и хлорид-анионмодифицированного оксида алюминия. В процессах алкилирования бензола пропиленом, изомеризации и олигомеризации олефинов, изомеризации алканов хорошо себя зарекомендовал сульфатированный оксид алюминия. Фторионмодифицированный оксид алюминия является промышленным катализатором процесса изомеризации н-бутенов в изобутен.

Появившиеся в течение последних лет в периодической литературе данные о влиянии природы аниона на особенности структуры, текстуры и кислотно-основные свойства оксида алюминия позволили установить, что его катализитические свойства зависят не только от природы и количества, но и от способа ввода модификатора и по-

следующей термообработки - активации системы [10-12]:

- использование РФА, РФС, ПЭМ, ИК-спектроскопии и ЯМР позволило установить, что вольфрамат-анионы закрепляются на поверхности гидратированного окисла алюминия преимущественно по электростатическому механизму; фосфат-анионы образуют поверхностные, либо встраиваемые в объем фосфатные структуры; адсорбция молибдат-анионов происходит преимущественно с участием основных гидроксильных групп оксида алюминия;
- исследование природы кислотных центров борат-, молибден-, вольфрам- и фосфоранионсодержащего оксида алюминия позволило установить, что для всех, за исключением последнего, наблюдался рост бренстедовской кислотности при увеличении содержания модификатора; анионмодифицированные оксиды алюминия, также, как и оксида титана и циркония, отнесены к суперкислотам (значение функции Гамметта составляет $-14 \div -16$) [2];

- на примере аниона бора показано, что содержание 5-20 мас.% оксида бора в пересчете на ортоборную кислоту приводит к затруднению кристаллизации псевдобемита в оксид алюминия; термообработка системы $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 500-700°C способствует образованию высокодисперсных фаз алюмоборатных соединений[9], которые ответственны за проявляемую высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации бутенов, а также гидроизомеризации бензола [12].

Анализ периодической литературы свидетельствует о том, что вне поля зрения исследователей остались исследования влияния гетерополикислот (ГПК) на активность оксида алюминия в реакциях превращения алифатических спиртов.

Целью настоящей работы является исследование каталитической активности модифицированного фосформолибденовой гетерополикислотой оксида алюминия в реакциях превращения изопропилового спирта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор заданного состава готовили пропиткой предварительно прокаленного оксида алюминия в течение 3 ч до 200°C раствором ГПК в водном растворе аммиака (из расчета 5% ГПК на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). В ходе процесса были использованы:

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ТУ 2163-004- 81279372-11);
2. байерит (прокаливался в течение 3 часов при 350°C для получения $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$);
3. водный раствор аммиака (ГОСТ 3760-79, массовая доля аммиака, %, не менее 10%, концентрация 90-100 г NH_3/l);
4. фосформолибденовая гетерополикислота $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$;
5. спирт изопропиловый (ГОСТ 9805-84).

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

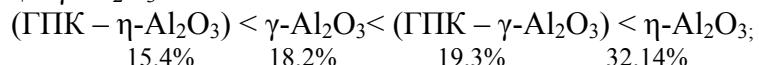
турном интервале 150-250° при объемной скорости подачи сырья 75ч^{-1} .

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.

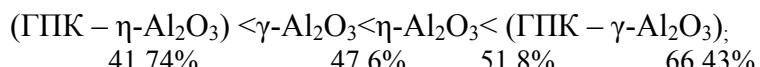
Газовые продукты реакции анализировали на хроматографе «CHROM 5» с детектором по теплопроводности. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и н-масляной кислоты, нанесенный на инзенский кирпич ИНЗ-600. Количественная интерпретация хроматографических пиков смеси продуктов, входящих в состав полученного катализата, была определена методом абсолютной калибровки и внутренней нормализации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследуемых образцов оксида алюминия степень превращения изопропилового спирта носит экстремальный характер и процесс начинался при 150 °C. Наиболее активным при этой температуре являлся исходный немодифицированный $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в присутствии которого степень превращения сырья достигала 25.3%, тогда как оба образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области



при 250 °C зависимость степени превращения также претерпевает изменения и имеет вид:



эта последовательность остается справедливой и для 300 °C:

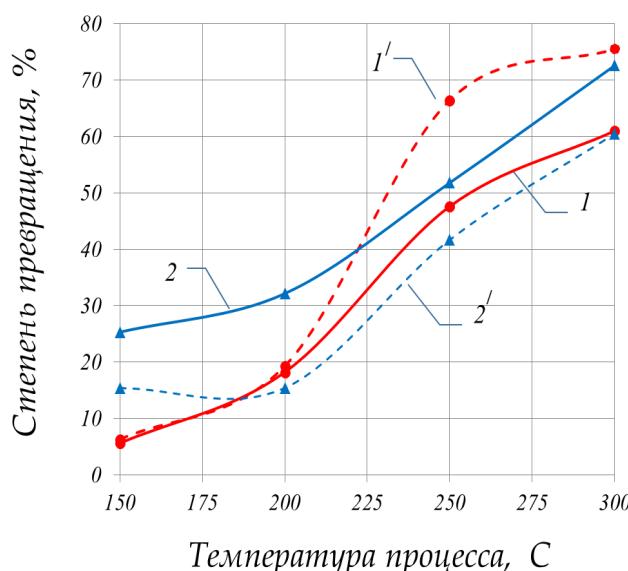
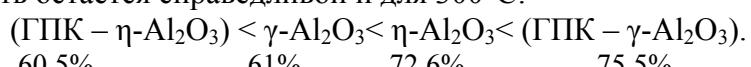


Рис.1. Конверсия изопропилового спирта в присутствии исходных немодифицированных (сплошная линия) и гетерополианионсодержащих (пунктирная линия) образцов оксида алюминия:
1 и 1' - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 и 2' - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

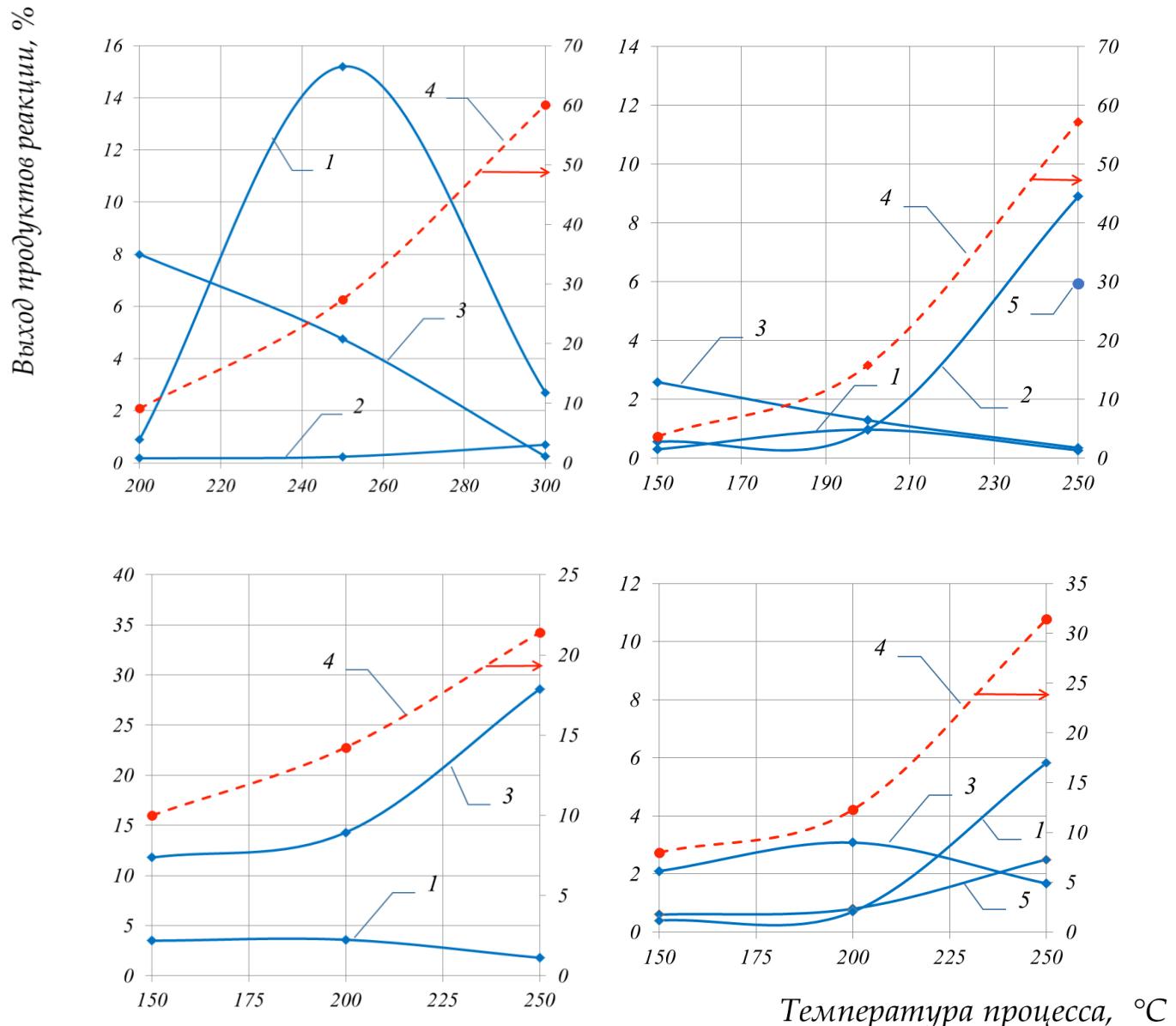
Сопоставление показателей конверсии изопропилового спирта в присутствии исходной и модифицированной форм оксида алюминия показало, что у немодифицированных образцов зависимости имеют близкий характер, тогда как ввод ГПК в состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксида алюминия способствовало повышению этого показателя в 1.5 раза (с 47.6 до 66.3% при 250 °C и с 60.5% до 75.5% при 300 °C). Иная картина наблю-

дается для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$: ввод ГПК приводит к снижению конверсии в среднем на 10%. Причиной наблюдаемых эффектов может быть изменение поверхностной концентрации и природы активных центров.

На рис.2 представлена температурная зависимость выхода продуктов превращения изопропилового спирта в присутствии исследуемых типов катализаторов. Как видно из представленных данных, ка-

чественный состав продуктов всех образцов имеет отличительные особенности, и они связаны со склонностью к образованию кетонов: в случае исходных немодифицированных и модифицированных ГПК-

образцов (рис.2 *a*, *в* и рис.2 *б*, *г*) – это появление метилэтилкетона (МЭК) у последних (ГПК – γ -Al₂O₃ и ГПК – η -Al₂O₃); тогда как различие в модификациях оксида алюминия характеризуется образованием аце-



тона в присутствии образцов γ -Al₂O₃ и ГПК – γ -Al₂O₃ (рис.2 *а*, *б*).

Рис.2. Влияние природы катализатора (*а* – γ -Al₂O₃; *б* – (ГПК – γ -Al₂O₃); *в* – η -Al₂O₃; *г* – (ГПК – η -Al₂O₃)) на выход продуктов превращения изопропилового спирта:

1 – гексен; 2 – ацетон; 3 – дизопропиловый эфир (ДИПЭ); 4 – пропилен; 5 – МЭК.

Количественное соотношение продуктов превращения изопропилового спирта также существенно различается. Так, в области низких температур (при 200°C) в присутствии образца γ -Al₂O₃ (рис.2, *а*) жидкие продукты представлены в основном дизопропиловым эфиром (ДИПЭ) (8%),

тогда как с увеличением температуры на 50°C его выход снижается до 5.2%, при этом значительно возрастает содержание гексена, что является максимальным показателем для данного продукта среди всех исследуемых каталитических систем (15.1%). Повышение температуры до 300°C

характеризуется снижением выхода гексена и ДИПЭ и небольшим ростом содержания ацетона (1.2%).

При исследовании модифицированного образца ГПК – γ -Al₂O₃ было отмечено, что, несмотря на идентичный характер температурных зависимостей, этот образец в отличие от предыдущего более склонен к образованию не гексена и ДИПЭ, а ацетона – 8.9% (рис.2, б), что также является максимумом для данного компонента среди исследуемых образцов.

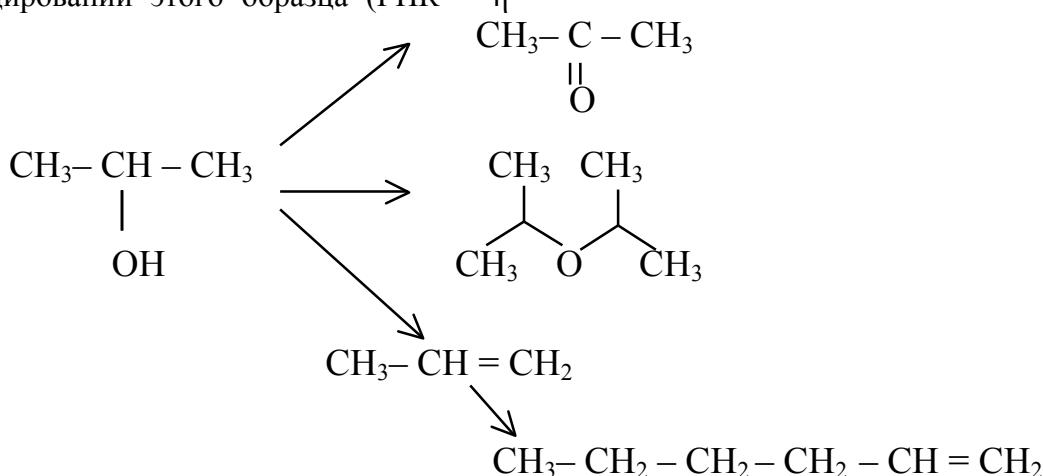
Характер температурных зависимостей η -Al₂O₃-образца (рис.2, в) свидетельствует о проявляемой им высокой активности в реакции межмолекулярного дегидрирования – выход ДИПЭ достигает 28.6% при 250°C. Образование гексена проходит через максимум, достигая 3.6% при 200°C.

Иная картина наблюдается при модифицировании этого образца (ГПК – η -

Al₂O₃). С ростом температуры выходы гексена и МЭК плавно возрастают, достигая 5.83 и 2.5% соответственно (рис.2, г); наибольший выход ДИПЭ был отмечен при 200°C и составлял 3.1%, что почти в 9 раз ниже, чем в присутствии η -Al₂O₃-образца.

Из данных, представленных на рис.2, также следует, что γ -Al₂O₃ обладает большей дегидратирующими активностью в реакции образования пропилена, тогда как последующий ввод ГПК способствовал росту данного показателя для обоих типов оксида алюминия.

Полученные данные позволяют рассмотреть некоторые особенности превращения изопропилового спирта в присутствии исследуемых γ -Al₂O₃; ГПК – γ -Al₂O₃; η -Al₂O₃ и ГПК – η -Al₂O₃ катализитических систем. В ходе проводимых исследований имели место следующие превращения:



Принимая во внимание приведенную схему превращения изопропилового спирта и наблюдаемые различия в селективности (рис.3), можно сделать вывод о том, что наблюдаемые катализитические свойства исследуемых катализаторов обусловлены различиями кислотно-основной природы поверхности. Согласно [1,13-15], оксид алюминия является типичной твердой кислотой Льюиса, и его поверхность характеризуется наличием основания (координационно-насыщенные атомы кислорода) и кислоты Льюиса (атомы алюми-

ния), а также кислоты Бренстеда (мостиевые OH-группы).

Отмеченная в ходе исследований повышенная активность и селективность η -Al₂O₃ образца, относительно прочих исследуемых образцов, в реакции межмолекулярной де гидратации изопропилового спирта с образованием ДИПЭ, должно быть вызвано наличием максимально высокой суммарной концентрацией ЛКЦ. Также отмеченное полное отсутствие в продуктах реакции продуктов дегидрирования – кетонов, в присутствии η -Al₂O₃, наблюдается при очень низком содержании БКЦ.

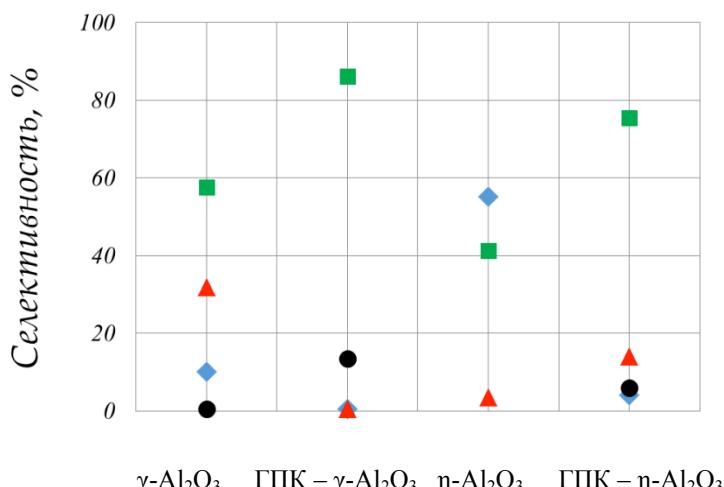


Рис.3. Зависимость селективности по продуктам превращения изопропилового спирта от состава катализатора:

● ацетон; ◆ - дизопропиоловый эфир; ▲ -гексен; ■ - пропилен.
(T=250°C).

Тогда как в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора ацетон образуется (рис.2, а). И этот факт хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [1,14] о том, что для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерна наибольшая концентрация БКЦ относительно прочих фаз оксида алюминия. Обращает на себя внимание факт, что селективность по пропилену в присутствии исходного и модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше, чем у аналогичных образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что также определяется повышенной силой ЛКЦ. Кроме того, сильные ЛКЦ также ответственны за отмеченную активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образца в реакции димеризации олефинов с образование гексена (рис.2,3), что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [11].

Последующее появление МЭК у обоих типов образцов, модифицированных ГПК, является следствием перераспределения кислотных центров – появлением сильных БКЦ, связанных с протонно-донарными свойствами модификатора.

Таким образом, было установлено, что в зависимости от фазового состава оксида алюминия, ввод ГПК приводит к различным изменениям каталитической активности в реакции превращения изопропилового спирта: ввод ГПК в состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует увеличению степени превращения в 1.5 раза (до 66.3% при

250°C), переведя изначально менее активную форму оксида в более активную; ввод ГПК в состав $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, напротив, сопровождается снижением конверсии на 10%. Каталитические свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствовали об изначально высокой активности в реакции дегидратации с образованием пропилена и гексена, что связано с присутствием сильных ЛКЦ, а также определенной концентрации БКЦ, ответственных за образование ацетона. Ввод ГПК сопровождался перераспределением кислотных центров: увеличивается вклад БКЦ на фоне роста выхода ацетона и появления в продуктах реакции МЭК.

Было установлено, что до ввода ГПК $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется повышенной концентрацией как слабых, так и сильных ЛКЦ, что приводит к максимально высокой среди исследуемых образцов активности в реакции образования ДИПЭ; ввод ГПК в состав $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к появлению в продуктах реакции МЭК, вследствие воздействия кислотных активных центров Бренстеда. То, что влияние ГПК на каталитические свойства обоих типов оксида алюминия становится более явным при повышенных температурах, вызвано удалением при нагревании гидратной воды, что и приводит к увеличению протонной кислотной силы поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение. // Кинетика и катализ. 2012, т. 53, № 4, с. 446-460.
2. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П. и др. Катализаторы на основе анион модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив. // Российский Химический Журнал. 2007, т. LI, № 4, с.75-84.
3. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принт», 2010. -288 с.
4. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М. 2010. -398 с.
5. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. – 224 с.
6. Федорова Е.Д. Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя на свойства платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. //Химия в интересах устойчивого развития. 2014, т. 22, № 6. с. 553-559.
7. Bao-Wei Wang, Yu-Qin Yao, Si-Han Liu, Zong-Yuan Hu, Zhen-HuaLi ,Xin-Bin Ma. Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the catalytic performance of MoO₃/CeO₂ toward sulfur-resistant methanation. // Fuel Processing Technology. 2015, vol. 138, pp. 263-270.
8. Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Булучевский Е.А., Дроздов В.А., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А., Моисеенко М.А., Лавренов А.В. Оптимизация химического состава и изучение свойств системы NiO/B₂O₃-Al₂O₃ как катализатора олигомеризации этилена. // Кинетика и катализ, 2010, т. 51, № 3, с. 423-428.
9. Muradova P.A., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Zulfugarova S.M., Shakunova N.V., Litvishkov Y.N. Stimulation of microwave radiation acidulating of diethylamine by toluylene acid in the presence of Zn-B-P/Al₂O₃/Al-catalyst. // Kimya problemleri. 2016, №2, pp. 207-216.
10. Юрпалов В.Л. Спектроскопия ЭПР спиральных зондов для идентификации и определения кислотных центров поверхности каталитических систем на основе анион-содержащего оксида алюминия. Дис.на соискан....канд.хим.наук, Омск-2017, 124 с.
11. Родикова Ю.А. Каталитические системы на основе Mo-V-фосфорных гетерополикислот для селективного окисления 2,3- и 2,6-диметилфенолов в соответствующие паро-бензохиноны в жидкой фазе. Дис. на соискан....канд.хим.наук, Новосибирск-2017, 130 с.
12. Карпова Т.Р. Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алканов. Дис.на соискан....канд.хим.наук, Омск-2014, 160 с.
13. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. – 552 с.
14. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. -256 с.
15. Абасов С.И., Алиева А.Э., Агаева С.Б., Мамедова М.Т., Зарбалиев Р.Р., Ибрагимов Х.Д., Тагиев Д.Б. Превращение н-гептана, н-бутана и их смеси на каталитических системах Al₂O₃/WO₄²⁻·ZrO₂ и HMOR/WO₄²⁻·ZrO₂ // Kimya problemleri, 2017, №2, с. 226-231.

REFERENCES

1. Ivanova A.S. Aluminum oxide and related systems: properties and application. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 2012, vol. 53, no. 4, pp. 446-460. (In Russian).
2. Lavrenov A.V., Basova I.A., Kazakov M.O., Finevich V.P. i dr. Catalysts on the basis of anion modified metal oxides for preparation of ecologically pure components of motor fuels. *Rossijskij Himicheskij Zhurnal - Russian Journal of General Chemistry*. 2007, vol. LI, no. 4, pp.75-84.
3. Chukin G.D. *Stroenie oksida aljuminija i katalizatorov gidroobesserivanija. Mehanizmy reakcij* [Structure of aluminum oxide and hydro-desilphuration. Reaction mechanisms]. Moscow, 2010, 288 p.
4. Aliev R.R. *Katalizatory i processy pererabotki nefti* [Catalysts and petroleum refining processes]. Moscow, 2010, 398 p .
5. Radchenko E.D., Nefedov B.K., Aliev R.R. *Promyshlennye katalizatory gidrogenizacionnyh processov neftepererabotki* [Industrial catalysts of petroleum refining hydrogenation processes]. Moscow.: Himiya Publ., 1987, 224 p.
6. Fedorova E.D. Influence of anion modification of alumino-oxide carrier on properties of platinum catalysts of hydroisomerization of benzene-containing gasoline fractions. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya - Chemistry for Sustainable Development*. 2014, vol. 22, no. 6, pp. 553-559. (In Russian).
7. Bao-Wei Wang, Yu-Qin Yao, Si-Han Liu, Zong-Yuan Hu, Zhen-HuaLi ,Xin-Bin Ma. Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the catalytic performance of MoO₃/CeO₂ toward sulfur-resistant methanation. *Fuel Processing Technology*. 2015, vol. 138, pp. 263-270.
8. Guljaeva T.I., Arbuzov A.B., Buluchevskij E.A., Drozdov V.A., Dupljakin V.K., Liholobov V.A., Moiseenko M.A., Lavrenov A.V. Optimization of chemical composition and research into properties of NiO/B₂O₃-Al₂O₃ system as an ethylene oligomerization catalyst. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*. 2010, vol. 51, no. 3, pp. 423-428. (In Russian).
9. Muradova P.A., Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Zulfugarova S.M., Shakunova N.V., Litvishkov Y.N. Stimulation of microwave radiation acidulating of diethylamine by toluylene acid in the presence of Zn-B-P/Al₂O₃/Al-catalyst. *Kimya problemleri - Chemical Problems*. 2016, no. 2, pp. 207-216. (In Azerbaijan).
10. Jurpalov V.L. Spectroscopy of EPR spin probes for identification and determination of acid centers of catalytic system surfaces on the basis of anion-containing aluminum oxide. PhD thesis. Omsk, 2017, 124 p. (In Russian).
11. Rodikova Ju.A. Catalytic systems based on Mo-V-phosphoric heteropolyacids for the selective oxidation of 2,3- and 2,6-dimethylphenols to the corresponding para-benzoquinones in the liquid phase. PhD thesis. Novosibirsk, 2017, 130 p. (In Russian).
12. Karpova T.R. Formation of the active surface of borate-containing catalysts for the oligomerization of light alkenes. PhD thesis. Omsk, 2014, 160 p. (In Russian).
13. Gejts B., Ketcir Dzh., Shujt G. *Himija kataliticheskikh processov* [Chemistry of catalytic processes]. Moscow: Mir Publ., 1981, 552 p.
14. Paukshtis E.A. Infrakrasnaja spektroskopija v geterogennom kislotno-osnovnom katalize [Infra-red spectroscopy in heterogenic acid-base catalysis]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1992, 256 p. (In Russian).
15. Abasov S.I., Aliyeva A.A., Agayeva S.B., Mamedova M.T., Zarbaliyev R.R., Ibrahimov H.J., Tagiyev D.B. Conversion of n-heptane, n-butane and their mixture into ZrO₂ Al₂O₃/WO₄²⁻·ZrO₂ and HMOR/ WO₄²⁻·ZrO₂ catalytic systems. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2017, no. 2, pp. 226-231. (In Azerbaijan).

**CATALYTIC ACTIVITY OF HETEROPOLY ACID-CONTAINING
ALUMINUM OXIDE IN THE REACTIONS OF ISOPROPYL ALCOHOL CONVERSION**

¹S.E. Yusubova, E.A. Huseynova¹, K.Yu. Ajamov²

¹Scientific Research Institute "Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry", Azerbaijani State University of Oil and Industry

*²Azerbaijani State University of Oil and Industry
20, Azadlig Ave, AZ 1010, Baku, Azerbaijan
e-mail: elvira_huseynova@mail.ru*

The catalytic properties of heteropoly acid-containing (HPA) aluminum oxide ($\text{HPA}-\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{HPA}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) have been studied in the reactions of isopropyl alcohol conversion. It found that the introduction of HPA into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composition contributes to the rise in raw material conversion by 1.5 (up to 66.3% at 250°C), shifting the initially less active form of oxide to the more active one. And conversely, the HPA introduction into the $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ composition is accompanied by a decrease in the conversion by 10%. It is concluded that the presence of HPA leads to the redistribution of acid-base surface properties and, as a consequence, to changes in the reaction direction: appearance of Brönsted acid sites results in the increase of acetone and methyl ethyl ketone (MEK) yield and the decrease in diisopropylethir (DIPE).

It was found that if prior to the introduction of the HPA, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ is characterized by an increased concentration of both weak and strong LAC, which results in the highest activity among the test samples in the DIPE formation reaction; the introduction of the HPA into the composition of $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ leads to the appearance in the products of the reaction of MEK, due to the action of the acid-active Brönsted centers. The fact that the effect of HPA on the catalytic properties of both types of aluminum oxide becomes more pronounced at elevated temperatures is caused by the removal of hydrated water upon heating, which leads to an increase in the proton acidic strength of the surface.

Keywords: aluminum oxide, isopropyl alcohol, heteropoly acid, aceton, methyl ethyl ketone, diisopropylethir.

**HETEROPOLİTURŞUTƏRKİBLİ ALÜMİNİUM OKSİDİN İZOPROPİL SPİRTİNİN
ÇEVİRİLMƏSİ REAKSIYASINDA KATALİTİK AKTİVLİYİ**

S.E. Yusubova¹, E.Ə. Hüseynova¹, K.Y. Əcəmov²

¹"Nefst, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" elmi-tədqiqat institutu, Azərbaycan Dövlət Nefst və Sənaye Universiteti, Bakı şəh., Azərbaycan

*²Azərbaycan Dövlət Nefst və Sənaye Universiteti
Bakı şəh., AZ 1010, Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: : elvira_huseynova@mail.ru*

Heteropolituruşu (HRT) tərkibli alüminium oksidin ($\text{HPT}-\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ və $\text{HPT}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) izopropil spirtinin çevrilməsi reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -in tərkibinə HPT-nun əlavə edilməsi xammalın çevrilmə dərəcəsinin 1.5 dəfə yüksəlməsinə səbəb olur (250°C-də 66.3%-ə qədər); $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -nin tərkibinə HPT-nun əlavə edilməsi əksinə, konversiyanın 10% azalması ilə müşayət olunur. Bu nəticəyə gəlinmişdir ki, HPT-nun iştirakı səthin turşu-əsasi xassələrinin yenidən paylanmasına və bunun nəticəsində reaksiyanın istiqamətinin dəyişməsinə gətirib çıxarır: brensted turşu mərkəzlərinin meydana gəlməsi asetonun və metiletilketonun çıxımının artmasına və diizopropil efirinin azalmasına gətirib çıxarır.

Açar sözlər: alüminium oksid, izopropil spirti, heteropolituruşu, aseton, metiletilketon, diizopropil efiri.

Поступила в редакцию 14.10.2017.