

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183;542.81;544.723.2;543.544;544.47:544.344

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

© 2017 г. С. Н. Ланин, А. А. Банных, Е. В. Власенко, И. Н. Кротова,
О. Н. Обрезков, М. И. Шилина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2015 г.

Методом динамической сорбции исследованы адсорбционные свойства сульфатированного оксида алюминия ($9\% \text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и кобальтсодержащего композита ($0.5\% \text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на его основе. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции тестовых адсорбатов: *n*-углеводородов ($\text{C}_6\text{--C}_8$), бензола, этилбензола, хлороформа и диэтилового эфира. Показано, что сульфатирование поверхности оксида алюминия значительно усиливает его электроноакцепторные свойства, в результате каталитическая активность $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на порядок выше, чем исходного оксида алюминия в жидкофазном алкилировании бензола октенем-1 при температурах 25–120°C. Установлено, что дополнительное модифицирование сульфатированного оксида алюминия ионами кобальта позволяет увеличить активность катализатора в 2–4 раза. Показано, что на поверхности промотированного солями Co сульфатированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируются адсорбционные центры, способные к сильной специфической адсорбции как с молекулами-донорами (ароматические соединения, хемосорбция диэтилового эфира), так и с молекулами-акцепторами (хлороформ).

Ключевые слова: сульфатирование, кобальтсодержащие композиты, адсорбция, катализ

DOI: 10.7868/S0044453717010150

Известно, что твердые сульфатированные оксиды металлов IV группы Периодической таблицы оказывают каталитическое действие на многие реакции электрофильного типа и в последние годы широко применяются как катализаторы в различных процессах, в том числе в реакциях алкилирования [1]. В литературе рассматриваются особенности формирования таких катализаторов в ходе термической обработки, их текстурные характеристики и фазовый состав. Изучаются способы регулирования кислотных свойств и каталитической активности; механизмы образования бренстедовской и льюисовской кислотности при сульфатировании оксидов различных металлов [2, 3]. Перспективными представляются системы на основе сульфатированных оксидов алюминия. Они устойчивы в реакционных условиях, могут проявлять суперкислотные свойства и активность в реакциях кислотного катализа [4]. Известно, что эффективность сульфатированных оксидов существенно увеличивается при введении переходных металлов (Pt, Fe, Ni, Co, Mn) [5, 6]. Однако роль промотирующей добавки переходного металла в каталитическом действии си-

стем на основе анион-модифицированных оксидов металлов до сих пор не выявлена.

Среди физико-химических методов исследования природы активных центров таких катализаторов наибольшее распространение получили спектральные, магнитно-резонансные методы, электронная микроскопия и др. Метод обращенной газовой хроматографии редко используется в исследовании каталитических реакций, однако его применение для изучения межмолекулярных взаимодействий на поверхности представляется весьма перспективным [7–12].

Цель данной работы состояла в синтезе сульфатированного оксида алюминия ($9\% \text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), кобальтсодержащего композита ($0.5\% \text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) на его основе и исследовании их адсорбционных свойств и каталитической активности в жидкофазном алкилировании бензола октенем-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Для получения сульфатированных образцов носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АОК-63-11, марки

Таблица 1. Характеристика тестовых адсорбатов (M — молекулярная масса, μ — дипольный момент, α — общая поляризуемость молекулы, AN и DN — электроноакцепторные и электронодонорные энергетические характеристики молекул) [8, 9]

Адсорбат	M	μ , D	α , Å ³	DN , кДж/моль	AN
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	86.2	0	11.9	0	0
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	100.2	0	13.7	0	0
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	114.2	0	15.6	0	0
C_6H_6	78.1	0	10.4	0.4	8.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106.2	0.59	14.1	—	—
CHCl_3	119.4	1.15	8.2	0	23.0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	79.1	1.15	9.0	80.3	3.9

В, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) равна 180 м²/г, средний объем пор 0.29 см³/г, диаметр пор 8.9 Å) прокачивали при 600°C в течение 8 ч, охлаждали и пропитывали водным раствором серной кислоты ($c = 0.5\text{--}1.0$ моль/л), сушили в течение 16 ч при комнатной температуре, затем 8 ч при 140°C и кальцинировали в токе сухого воздуха в течение 3 ч при 450°C.

Образцы $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ готовили пропиткой по влагоемкости сульфатированного носителя $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором нитрата кобальта с последующей сушкой 16 ч при комнатной температуре, 8 ч при 140°C и кальцинированием в токе сухого воздуха 3 ч при 450°C.

Содержание серы в образцах определяли методом элементного анализа и методом обратного титрования сульфатных групп. В последнем случае навески сульфатированных образцов выдерживали в 0.05 н. растворе гидроксида натрия в течение 4 ч, после чего концентрацию раствора NaOH определяли титрованием раствором соляной кислоты. Содержание сульфатных групп в синтезированных образцах $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляло по результатам двух независимых методов 9.0 ± 0.5 мас. %.

Адсорбционные исследования. В качестве тестовых адсорбатов для исследования текстуры и химии поверхности исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и синтезированных на его основе сульфатированных образцов использовали n -гексан, n -гептан, n -октан, бензол, этилбензол, хлороформ и диэтиловый эфир, характеристики которых приведены в табл. 1 [8, 9].

Адсорбционные свойства исследовали методом динамической сорбции на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” с катарометром в качестве детектора. Для физико-химических измерений использовали стеклянные колонки длиной 20 см с внутренним диаметром 2 мм. В качестве

газа-носителя использовали гелий, скорость газа-носителя 30 мл/мин. Перед измерениями адсорбент кондиционировали в колонке хроматографа в токе газа-носителя при 200°C в течение 3 ч. Объем вводимой пробы адсорбатов изменяли от 0.5 до 10 мкл.

Изотермы адсорбции всех перечисленных выше адсорбатов (кроме этилбензола) измеряли при температурах 100, 110, 120°C, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ — при 150, 160, 170°C. Изотермы адсорбции рассчитывали по методу Глюкауфа [10]. Рассчитывали изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) при разных заполнениях поверхности, а также определяли вклады в Q_{st} дисперсионных ($Q_{\text{дис}}$) и специфических ($Q_{\text{спец}}$) взаимодействий.

Оценка каталитической активности. Перед проведением каталитических экспериментов образцы катализаторов активировали в токе воздуха 0.5 ч при 450°C. Жидкофазное алкилирование бензола октен-1 проводили в ампулах в интервале температур 25–120°C при перемешивании. В качестве исходного раствора использовали смесь бензола, октена-1 и n -нонана в объемном соотношении 20 : 5 : 1. n -Нонан применяли в качестве внутреннего стандарта. Контрольные эксперименты показали его инертность в условиях реакции. Октен-1 в реакционных условиях подвергается также частичной изомеризации с изменением положения двойной связи. При количественном анализе изомеры октена-1 учитывали как исходный октен.

Состав продуктов реакции алкилирования определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ВР длиной 25 м (режим программирования температуры, $t_{\text{кол}} = 85\text{--}200^\circ\text{C}$).

Помимо газожидкостной хроматографии для анализа реакционных растворов использовали метод хромато-масс-спектрометрии. Перед анализом реакционный раствор отделяли от катализатора. Спектры регистрировали на приборе “Varian MAT 112S”. Для разделения компонентов реакционных растворов использовали капиллярную колонку DB-1 длиной 60 м, применяли режим линейного программирования температуры колонки от 40 до 250°C со скоростью 8 К/мин. Энергия ионизирующих электронов составляла ~70 эВ. Обработку спектров производили с помощью системы обработки данных Labcom 2 (фирма MMS). Идентификацию веществ в реакционной смеси производили по банку данных NIST/EPA.

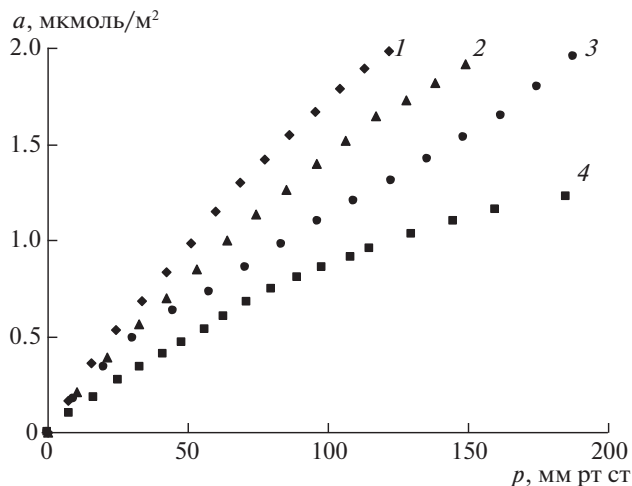


Рис. 1. Изотермы адсорбции $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при 100°C на композитах: 1 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после катализа, 3 – $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

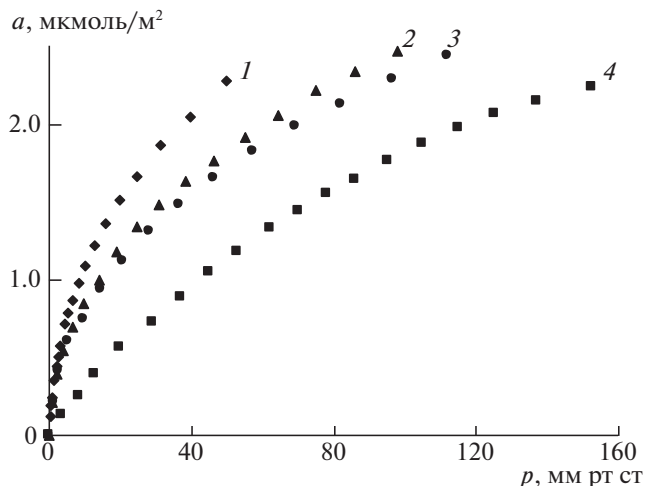


Рис. 2. Изотермы адсорбции C_6H_6 при 110°C на композитах: 1 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после катализа, 3 – $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

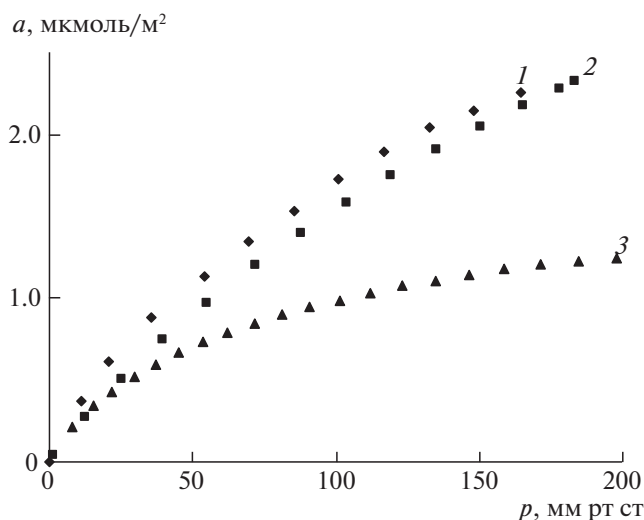


Рис. 3. Изотермы адсорбции CHCl_3 при 100°C на композитах: 1 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

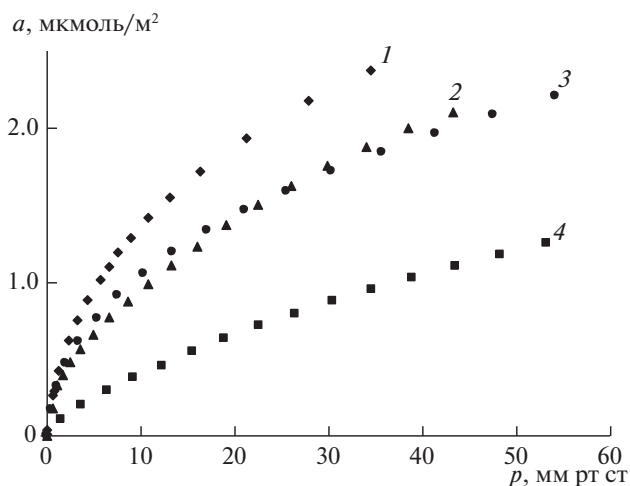


Рис. 4. Изотермы адсорбции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ при 140°C на композитах: 1 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после катализа, 3 – $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные свойства

Изотермы адсорбции n -гексана, бензола, этилбензола и хлороформа, измеренные на исходном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сульфатированном и на его основе кобальтсодержащем композите ($0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до и после катализа приведены на рис. 1–4.

Начальные участки изотерм адсорбции тестовых адсорбатов на исследуемых поверхностях выпуклы к оси адсорбции и относятся к II типу по классификации [11]. Полученные изотермы свидетельствуют о наличии центров сильной адсорбции и, возможно, об остаточной микропористости поверхности. При всех равновесных давлениях адсорбция выбранных тестовых адсорбатов на образ-

Таблица 2. Параметры микропористой структуры исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сульфатированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и композита $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после протекания гетерогенной каталитической реакции алкилирования

Адсорбент	s , м ² /г C ₆ H ₆	a_m , мкмоль/г	E^0 , кДж/моль	R , нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	147	276	10.3	1.16
$9\%\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	73	249	13.3	0.90
$0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67	227	14.4	0.83
$0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (после катализа)	64	218	12.1	0.99

Обозначения: s — удельная поверхность, a_m — емкость монослоя, E^0 — характеристическая энергия адсорбции, R — радиус пор рассчитанный по уравнению Дубинина—Радушкевича [10]).

цах исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и всех модифицированных композитов на его основе при повышении температуры уменьшается, что указывает на физический характер адсорбции.

При адсорбции диэтилового эфира на сульфатированном оксиде алюминия $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Со-содержащем композите на его основе, $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в отличие от исходного носителя, происходит необратимая хемосорбция этого адсорбата. Адсорбция всех тестовых адсорбатов уменьшается при всех температурах измерения и одинаковых равновесных давлениях на композитах в ряду: $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > > 0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (после катализа) $> > \text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Из изотерм адсорбции n -гексана при 100°C по уравнению БЭТ рассчитали удельные поверхно-

сти (s , м²/г) и емкость монослоя a_m , а из изотерм адсорбции бензола по уравнению Дубинина—Радушкевича оценили параметры микропористой структуры [12] образцов. Радиус микропор рассчитали из зависимости характеристической энергии адсорбции (E^0) по уравнению: $R = 12/E^0$ [13]. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что удельная поверхность сульфатированного γ -оксида алюминия уменьшается при введении 9 мас. % сульфатных групп, в то время как дополнительное модифицирование солями кобальта практически не влияет на ее величину. Известно, что удельная поверхность сульфатированных образцов сильно зависит от условий синтеза, среди которых определяющее значение могут иметь условия термической обработки оксидных систем до и после введения сульфатных групп. В некоторых случаях площадь удельной поверхности сульфатированного оксида алюминия может немного увеличиваться по сравнению с исходным носителем [4, 5, 14], но, как правило, модифицирование поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сульфат-анионами приводит к ее уменьшению [4, 15, 16].

Изотермы адсорбции тестовых адсорбатов хорошо описываются эмпирическим уравнением Фрейндлиха [17] для неоднородной поверхности

$$a = kp^n \quad (1)$$

или в линейном виде:

$$\ln a = \ln k + n \ln p. \quad (2)$$

По набору этих зависимостей для трех температур рассчитали изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) (расчет проводился при $R^2 = 0.999$). Из изостерических теплот адсорбции при заполнении поверхности $a = 0.35$ мкмоль/м² определили вклады дисперсионных ($Q_{дис}$) и специфических

Таблица 3. Изостерические теплоты (Q_{st} , кДж/моль) тестовых адсорбатов и вклады в них дисперсионных ($Q_{дисп}$, кДж/моль) и специфических ($Q_{спец}$, кДж/моль) донорно-акцепторных взаимодействий при $a = 0.35$ мкмоль/м² на исходном, сульфатированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до и после протекания гетерогенной каталитической реакции алкилирования

Адсорбат	Q_{st}	$Q_{дисп}$	$Q_{спец}$	Q_{st}	$Q_{дисп}$	$Q_{спец}$	Q_{st}	$Q_{дисп}$	$Q_{спец}$	Q_{st}	$Q_{дисп}$	$Q_{спец}$
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$9\%\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (после катализа)		
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	39			41			40			40		
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	43			46			45			43		
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	47			51			50			46		
C ₆ H ₆	50	36	14	57	37	20	57	36	21	58	38	20
CHCl ₃	57	31	26	47	31	16	79	30	49	47	34	13
(C ₂ H ₅) ₂ O	78	34	44	Хемосорбция			Хемосорбция			77	36	41
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	60	44	16	67	47	20	87	46	41	83	44	39

взаимодействий ($Q_{\text{спец}}$). Результаты расчетов приведены в табл. 3.

На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости $Q_{\text{ст}}$ хлороформа от степени заполнения в начальной области монослоя, полученные на $0.5\% \text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $9\% \text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Представленные на рис. 5 данные демонстрируют типичную для всех изученных систем зависимость, когда наиболее высокие величины теплот адсорбции соответствуют самым активным участкам поверхности, которые заполняются молекулами адсорбатов первыми. По мере их заполнения адсорбция происходит на менее активных центрах, и теплоты адсорбции постепенно уменьшаются.

Вклад энергии специфических ($Q_{\text{спец}}$) взаимодействий определяли как разность значений изостерических теплот адсорбции $Q_{\text{ст}}$ полярного адсорбата и гипотетического n -алкана с такой же величиной общей поляризуемости α .

Из табл. 3, в которой представлены полученные величины изостерических теплот адсорбции $Q_{\text{ст}}$ и вклады специфических взаимодействий $Q_{\text{спец}}$ для адсорбции тестовых адсорбатов в области малых заполнений, при $a = 0.35$ мкмоль/м², видно, что поверхности сульфатированного оксида алюминия и композита обладают большими значениями теплот адсорбции и проявляют более сильную специфичность по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Теплоты адсорбции n -алканов, характеризующие неспецифические дисперсионные взаимодействия, на сульфатированном оксиде алюминия и композите несколько увеличились по сравнению с исходным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При иммобилизации как сульфогрупп, так и ионов металла эффективный диаметр пор носителя снижается за счет блокирования входных отверстий в поры. При этом адсорбционный потенциал возрастает из-за наложения потенциального поля близко расположенных стенок пор, что приводит к росту теплоты адсорбции.

Из табл. 3 видно, что диэтиловый эфир, молекула которого обладает преимущественно электронодонорными свойствами, необратимо хемосорбируется на поверхности сульфатированного оксида алюминия, а адсорбция электроноакцепторных молекул (CHCl_3) характеризуется уменьшением значений $Q_{\text{ст}}$ по сравнению с исходным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эти результаты свидетельствуют о значительном увеличении числа электроноакцепторных (кислотных) центров поверхности оксида алюминия после введения сульфатных групп и последующего прокаливания, что согласуется с данными по кислотности сульфатированных оксидов [18, 19].

Однако введение даже небольших количеств катионов переходного металла (не более 0.5 мас. %) на поверхность сульфатированного оксида алюми-

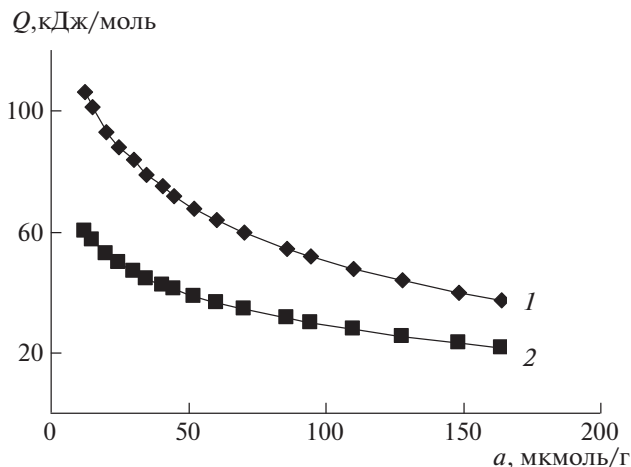


Рис. 5. Зависимости изостерической теплоты адсорбции CHCl_3 от заполнения на $0.5\% \text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

ния существенно меняет адсорбционные свойства его поверхности. Необратимая хемосорбция диэтилового эфира, происходящая, как видно из табл. 3, на кобальтсодержащих образцах $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, аналогична адсорбции на $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и свидетельствует о том, что кислотные свойства поверхности сульфатированных оксидов при модифицировании солями кобальта не только не уменьшаются, а возможно, и усиливаются. В то же время теплота адсорбции хлороформа на образцах $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно превышает $Q_{\text{ст}}$ на сульфатированном и исходном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные табл. 3 показывают, что рост теплот адсорбции CHCl_3 осуществляется за счет увеличением вклада энергии специфических взаимодействий ($Q_{\text{спец}}$) в общую энергию адсорбции и составляет 16 и 49 кДж/моль для сульфатированного и дополнительно Со-модифицированного образцов соответственно. Наблюдаемые адсорбционные эффекты на образцах $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ связаны, по всей видимости, с проявлением специфических взаимодействий ионов переходного металла с молекулами галогенсодержащих углеводородов, формирование молекулярных комплексов с которыми регистрировалось ранее методами ИК-спектроскопии и подтверждалось теоретически [20].

Об увеличении центров специфической адсорбции при модифицировании ионами кобальта поверхности сульфатированного оксида алюминия свидетельствует также рост адсорбции бензола и этилбензола на них по сравнению с исходными образцами (см. табл. 3). В табл. 4 приведены

Таблица 4. Разности (ΔQ_{st}) величин изостерических теплот адсорбции ароматических углеводородов, диэтилового эфира и *n*-алканов на исходном и модифицированных γ -Al₂O₃ при заполнении поверхности $a = 0.35$ мкмоль/м²

Адсорбент	$\Delta Q = Q_{C_6H_6} - Q_{n-C_6H_{14}}$	$\Delta Q = Q_{C_6H_5C_2H_5} - Q_{n-C_8H_{18}}$	$\Delta Q_{спец} = Q_{C_6H_5C_2H_5} - Q_{C_6H_6}$	$\Delta Q = Q_{(C_2H_5)_2O} - Q_{n-C_5H_{12}}$	$Q_{спец}(CHCl_3)$
γ -Al ₂ O ₃	11	13	2	43	26
9%SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	16	16	10	хемосорбция	16
0.5%Co/SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	17	37	20	хемосорбция	49
0.5%Co/SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃ *	18	37	19	40	13
5%CoO/γ-Al ₂ O ₃	5	11	14	28	11
5%Co/γ-Al ₂ O ₃	10	20	18	27	17

* — после катализа.

разности (ΔQ_{st}) величин изостерических теплот адсорбции ароматических углеводородов и *n*-алканов на поверхности различных адсорбентов ($\Delta Q_{спец} = Q_{st}(\text{аром}) - Q_{st}(n\text{-алкан})$). Величины $\Delta Q_{спец} = (Q_{C_6H_6} - Q_{n-C_6H_{14}})$ отвечают разности теплот адсорбции бензола и *n*-гексана и характеризуют вклад энергии специфических взаимодействий π -электронных связей молекул с активными центрами поверхности сорбентов в общую энергию адсорбции бензола. Из табл. 4 видно, что вклад энергии специфических взаимодействий увеличивается при сульфатировании и последующем промотировании солями Co поверхности γ -Al₂O₃ от 11 кДж/моль на исходном образце до 17 кДж/моль на Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃. Кроме того, на модифицированных кобальтом образцах вклад энергии $\Delta Q_{спец}$ существенно увеличивается при введении алкильного заместителя в бензольное кольцо. Если для бензола значения $\Delta Q_{спец}$ для разных оксидных систем близки (~11–17 кДж/моль), то при переходе к этилбензолу величина вклада $\Delta Q_{спец} = Q_{C_6H_5C_2H_5} - Q_{n-C_8H_{18}}$ для 0.5%Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ (37 кДж/моль) существенно превосходит соответствующие значения, полученные на γ -Al₂O₃ и SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ (13 и 16 кДж/моль соответственно). При этом, как видно из табл. 3 и 4, рост теплоты адсорбции ароматических соединений происходит в основном за счет увеличения вклада энергии специфических взаимодействий, участие в которых принимают и катионы переходного металла.

В табл. 4 значения вкладов $\Delta Q_{спец} = Q_{st}(\text{аром}) - Q_{st}(n\text{-алкан})$ сопоставлены с полученными при адсорбции тестовых молекул на кобальтсодержащих образцах несulfатированного γ -оксида алюминия, 5%Co/γ-Al₂O₃ и 5%CoO/γ-Al₂O₃, синтезированных золь–гель-методом [21]. Переходный металл в таких композитах находится на по-

верхности γ -оксида алюминия, по данным [21], преимущественно в виде наночастиц металлического кобальта (в образцах 5%Co/γ-Al₂O₃) или наночастиц оксида кобальта — в композитах 5%CoO/γ-Al₂O₃. Из табл. 4 видно, что на кобальтсодержащих композитах несulfатированного γ -Al₂O₃ величины $\Delta Q_{спец}$ при адсорбции бензола малы (10 и 5 кДж/моль), а при адсорбции этилбензола составляют 20 и 11 кДж/моль соответственно, что существенно меньше, чем для кобальтсодержащего образца на основе сульфатированного оксида алюминия 0.5%Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃. Аналогичная картина и при адсорбции хлороформа, когда значения вклада специфического взаимодействия $Q_{спец}$ равны лишь 17 и 11 кДж/моль на 5%Co/γ-Al₂O₃ и 5%CoO/γ-Al₂O₃ соответственно вместо 49 кДж/моль для 0.5%Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃. По отношению к диэтиловому эфиру несulfатированные Co-содержащие образцы ведут себя не как хемосорбенты, а как специфические адсорбенты (значения $\Delta Q_{спец} = 27$ –28 кДж/моль).

Найденные специфические адсорбционные центры исследованных сульфатированных систем могут играть существенную роль в проявлении ими каталитической активности в реакции алкилирования. Это подтверждается, в частности, данными, полученными на образцах, взятых после проведения на них каталитической реакции, при адсорбции тестовых молекул-адсорбатов. Из табл. 3 и 4 видно, что на образце 0.5%Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ значения Q_{st} и вкладов $Q_{спец}$ тестовых адсорбатов несколько уменьшаются после проведения катализа по сравнению с исходным образцом 0.5%Co/SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ и вклад $\Delta Q_{спец}$ ($Q_{C_6H_5C_2H_5} - Q_{C_6H_6}$), равный 19 кДж/моль, также снижается. В отличие от хемосорбции диэтилового эфира на сульфатированных композитах на поверхности образца после катализа так

же, как и на исходном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдается адсорбция диэтилового эфира (см. табл. 3), что указывает на участие в катализе наиболее активных электроноакцепторных адсорбционных центров поверхности.

Значительные изменения замечены и при адсорбции хлороформа. После проведения на образцах $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталитической реакции наблюдается, как видно из табл. 3, значительное снижение теплоты адсорбции, что связано в первую очередь с уменьшением энергии специфических взаимодействий хлороформа с адсорбционными центрами на основе атомов кобальта.

Таким образом, на модифицированной катионами кобальта поверхности сульфатированного оксида алюминия находятся разные центры, способные к специфической адсорбции как молекул-доноров (адсорбция ароматических соединений, хемосорбция диэтилового эфира), так и молекул-акцепторов (хлороформа). По-видимому, именно эти центры, формирующиеся после введения катионов переходного металла на поверхность сульфатированного оксида, могут вносить существенный вклад в его каталитическую активность. Представленные ниже данные по каталитической активности исследуемых систем подтверждают данное предположение.

Каталитические свойства

Каталитические свойства синтезированных образцов сульфатированного оксида алюминия и Со-содержащего композита оценивали по их каталитической активности в модельной реакции алкилирования бензола олефинами при температурах 25–120°C. На исходном оксиде алюминия жидкофазная реакция бензола с октен-1 в исследуемом диапазоне температур практически не идет: конверсия октена-1 за 3 ч при 120°C не превышает 3%. На образцах, полученных модифицированием исходного γ -оксида алюминия солями кобальта $5\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталитическая реакция при данных условиях также не наблюдается. Напротив, введение сульфатных групп на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к существенному увеличению активности носителя: на образцах $9\%\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ конверсия октена-1 составляет 30–35% за 1 ч уже при комнатной температуре. Реакция алкилирования бензола протекает в этом случае селективно с образованием линейных моноалкилбензолов (ЛАБ): 4-фенил-, 3-фенил- и 2-фенилоктана. Основную долю (более 50%) составляет 2-фенилоктан — целевой продукт реакции.

Модифицирование поверхности сульфатированного оксида алюминия солями кобальта 0.5 мас. % приводит к существенному увеличе-

Таблица 5. Конверсия (η) и селективности по ЛАБ (S_1) и 2-фенилоктану (S_2) в реакции алкилирования бензола октен-1 на образце $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах

$T_{\text{р-ции}}, ^\circ\text{C}$	$\eta, \%$	$S_1, \%$	$S_2, \%$
25	89.8	91	51.7
50	94.8	90	51.1
80	99.3	88	50.9

нию активности катализаторов. Степень превращения октена-1 на образце $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигает 90% уже при комнатной температуре. Данные по конверсии и селективности процесса на образцах $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разных температурах приведены в табл. 5. Видно, что при повышении температуры реакции до 80°C конверсия октена-1 увеличивается, при этом селективность по линейным моноалкилбензолам существенно не изменяется, а выход наиболее важного продукта 2-фенилоктана сохраняется на уровне более 50%. Доля продуктов дальнейшего алкилирования — диоктилбензолов — не превышает 8–10%.

Следует отметить, что модифицирование поверхности $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катионами переходного металла не только значительно увеличивает выход продуктов алкилирования, но и существенно меняет характер протекания каталитической реакции. На рис. 6 приведены данные по конверсии олефина в жидкофазной реакции алкилирования бензола на модифицированных образцах разного состава в зависимости от массовой доли катализатора в реакционной смеси. Видно, что скорость реакции (степень превращения алкена за определенное время) на кобальтсодержащих катализаторах $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически линейно растет с повышением доли катализатора в реакционной смеси. Такие зависимости наблюдаются для времен, близких к началу (30 мин) и завершению реакции (90 мин) соответственно.

В то же время на образцах $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не содержащих кобальта, характер реакции отличается от рассмотренного выше. Из рис. 5 видно, что степень превращения алкена-1 на $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не изменяется при увеличении времени проведения процесса (от 30 до 90 мин) и мало растет с увеличением доли катализатора в реакционной смеси. Подобные закономерности свидетельствуют о присутствии на сульфатированном оксиде алюминия ограниченного числа центров, активных в каталитическом процессе

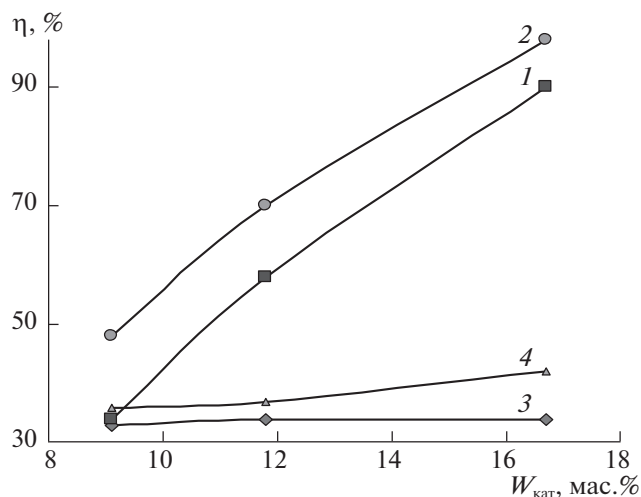


Рис. 6. Конверсии октена-1 в жидкофазной реакции алкилирования бензола в зависимости от содержания катализатора в смеси на образцах $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1, 2) и $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3, 4) за 30 (1, 3) и 90 (2, 4) мин реакции, 295 К.

при низких (295–313 К) температурах. Напротив, наблюдаемая на образцах $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти прямая зависимость скорости реакции алкилирования от массовой доли катализатора, свидетельствует о ключевой роли переходного металла, формирующего на поверхности сульфатированного носителя каталитически активные центры.

Полученные в работе данные по адсорбции тестовых молекул также указывают на существование на $0.5\%\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ адсорбционных центров, значительно повышающих вклады $\Delta Q_{\text{спец}}$ в теплоту адсорбции ароматических углеводородов и галогенсодержащих молекул (в частности, хлороформа). Формирование специфических центров адсорбции на содержащей сульфат-анионы поверхности $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, связано, по-видимому, с возможностью стабилизации на ней переходных металлов в катионной форме. Предварительные данные по ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода показали, что электронное состояние переходного металла на поверхности $\text{Co}/\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывается близким к состоянию ионообменных катионов (Co^{2+}) на поверхности алюмосиликатных цеолитов [22, 23] и существенно отличается от состояния кобальта в оксидах (CoO), образующихся на поверхности немодифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Этот вывод согласуется и с известными в литературе данными для модифицированных переходными метал-

лами других сульфатированных оксидов [15, 24]. Более детально состояние переходного металла на поверхности сульфатированного оксида и его роль в катализе реакции алкилирования будут рассмотрены в отдельной публикации.

Таким образом, методом динамической сорбции тестовых молекул разных классов органических соединений установлено, что сульфатирование поверхности оксида алюминия приводит к росту специфических межмолекулярных взаимодействий сорбат–сорбент и значительно увеличивает электроакцепторные свойства поверхности, а в случае модифицирования поверхности сульфатированного оксида алюминия ионами Co(II) – к увеличению как электроакцепторных, так и электронодонорных свойств поверхности. Каталитическая активность сульфатированного оксида алюминия в жидкофазном алкилировании бензола длинноцепочечными олефинами на порядок выше по сравнению с исходным оксидом алюминия. Дополнительное модифицирование сульфатированного оксида алюминия ионами кобальта позволяет увеличить активность катализатора в 2–4 раза при сохранении высокой селективности по линейным моноалкилбензолам и 2-фенилоктану.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, грант НШ 8845.2016.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 679 с.
2. Смирнова М.Ю., Уржунцев Г.А., Токтаев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 8. С. 1589.
3. Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Юркова Л.Л. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4 (1). С. 113.
4. Smirnova M. Yu., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Echevsky G. V. // Catalysis Today. 2010. V. 152. P. 17.
5. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О. и др. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 4. С. 75.
6. Sohn J.R., Park W.C. // Bull. Korean Chem. Soc. 2001. V. 22 (12). P. 1297.
7. Lanin S.N., Vinogradova A.N., Vlasenko E.V. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. № 6. P. 738.
8. Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V., Zung Fam Tien // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 12. P. 2152.
9. Friedrich K.A., Geyzers K.P., Dickinson A.J., Stimming U. // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 524–525. P. 261.
10. Glueckauf E. // J. Chem. Soc. 1947. P. 1302.
11. Грег С., Сунг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

12. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Химия, 1972. 123 с.
13. Плавник Г.М., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 628.
14. Mao D., Yang W., Xia J., Zhang B., Lu G. // J. Molec. Catal. A: Chemical 2006. V. 250. P. 138.
15. Martin J.C., Rasmussen S.B., Suarez S. et al. // Appl. Catal. B: Environmental 2009. V. 91. P. 423.
16. Arata K., Hino M. // Applied Catalysis. 1990. V. 59. Issue 1. P. 197.
17. Frendlich H. Kapillarchemie. Leipzig, 1922. 1182 p.
18. Yang T., Chang T., Yeh C. // J. Molec. Catal. A: Chemical. 1997. V. 115. P. 339.
19. Marczewski M., Jakubiak A., Marczevska H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. № 6. P. 2513.
20. Шилина М.И., Смирнов В.В., Бахарев Р.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. С. 1097.
21. Ланин С.Н., Банных А.А., Виноградов А.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. В печати.
22. Shilina M.I., Vasilevsky G.Yu., Rostovshchikova T.N., Murzin V.Yu. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 13282.
23. Кротова И.Н., Шилина М.И., Ростовщикова Т.Н. // Тез. XXX Всеросс. симпозиума молодых ученых по химической кинетике. Панс. "Березки" Московской области, Россия, 2012. С. 61.
24. Sohn J.R., Park W.C. // Appl. Catal. A. 2003. V. 239. P. 269.