4855029

На правах рукописи

Казбанова Анастасия Валериевна

ФОРМИРОВАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМАТ-АНИОНАМИ, И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ C_6-C_7

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

2 9 СЕН 2011

Красноярск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и химической технологии Сибирского отделения РАН и ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Научный руководитель:	доктор химических наук старший научный сотрудник Кузнецов Петр Николаевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Федоров Владислав Андриянович
	кандидат химических наук, Минюкова Татьяна Петровна
Ведущая организация:	Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва

Защита состоится **18 октября 2011 г.** в 10 часов на заседании диссертационного совета Д. 003.041.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии и химической технологии Сибирского отделения РАН по адресу: 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42, факс (8-391) 249-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и химической технологии СО РАН, с авторефератом на сайте института (www.icct.ru)

Автореферат диссертации разослан «08» сентября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Павленко Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время высокооктановые изокомпоненты при производстве высокосортных автобензинов получают путем изомеризации легких бензиновых фракций на платиносодержащих катализаторах на основе цеолитов, хлорированного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония. Общий недостаток этих катализаторов состоит в том, что они эффективны лишь при изомеризации узкой фракции алканов C_5-C_6 и не позволяют осуществлять селективную изомеризацию алканов с более длинной углеводородной цепью (с наиболее низкими октановыми числами) вследствие интенсификации реакции крекинга.

Для низкотемпературной изомеризации длинноцепных алканов значительное внимание в последние годы привлекают кислотные каталитические системы на основе тетрагонального диоксида циркония, модифицированного вольфраматными группами. Однако, несмотря на значительное число опубликованных работ, факторы и природа действия анионных и катионных добавок на кислотные и каталитические свойства систем на основе диоксида циркония до конца не установлены и остаются предметом активной дискуссии. Во многом это связано с метастабильностью активной модификации диоксида циркония, вследствие чего структурные характеристики катализаторов на его основе и каталитическая активность чувствительны к особенностям приготовления.

Таким образом, существует настоятельная потребность в систематических исследованиях по установлению закономерностей формирования кристаллической структуры, текстуры, состава поверхности, природы факторов, определяющих кислотные и каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного катионными и анионными добавками.

Работа выполнена в соответствии с планами научных исследований в Институте химии и химической технологии СО РАН по интеграционному проекту СО РАН «Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий», проекту НИР «Физико-химические основы получения микросферических, композитных функциональных материалов, включающих наноструктурированные оксидные системы» и в ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» по программе «Человек и окружающая среда».

Цель работы. Изучение закономерностей формирования каталитических систем на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, в зависимости от их состава и условий приготовления.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

-изучить влияние содержания вольфрамат-анионов и условий синтеза на кристаллическую структуру, текстурные и кислотные свойства, состав и состояние поверхностного слоя модифицированного диоксида циркония;

-установить влияние катионов марганца и алюминия на формирование кристаллической структуры, текстурные свойства, состав и состояние поверхностного слоя модифицированного диоксида циркония;

-исследовать каталитические свойства оксидных систем на основе модифицированных форм диоксида циркония с различными физико-химическими характеристиками в изомеризации н-гексана и н-гептана.

Научная новизна.

-Впервые проведено сравнительное исследование влияния способа формирования катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ на их текстурные и структурные свойства. Показано, что введение в гидроксидный предшественник вольфрамат-анионов методами пропитки и соосаждения приводит при прокаливании к развитию пористой структуры диоксида циркония, возрастанию удельной поверхности и уменьшению размера частиц и пор.

-Установлено, что при различных способах введения вольфрамат-анионов в количестве 12,9 моль.% и более при термической обработке формируется преимущественно метастабильный диоксид циркония тетрагональной модификации ($T\text{-}ZrO_2$).

-Впервые показано, что с увеличением концентрации вольфрамат-анионов наблюдается увеличение объема элементарной ячейки $T\text{-}ZrO_2$. Обосновано предположение об образовании твердого раствора катионов вольфрама в решетке ZrO_2.

-Установлена экстремальная зависимость каталитических свойств в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана от концентрации вольфрамат-анионов. Максимальные показатели по степени превращения и выходу изомеров достигнуты на катализаторах, полученных методом пропитки, при концентрации вольфрамат-анионов 15,5-17,6 моль.%.

-Выявлены особенности кислотных и каталитических свойств $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ и $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ с оптимальным содержанием анионов в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана. Оба типа катализатора проявляют высокую активность при изомеризации н-гексана. При превращении н-гептана сильные кислотные центры $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ катализируют побочную реакцию крекинга с образованием пропана и изобутана. На вольфрамированном катализаторе с более слабыми кислотными центрами реакция крекинга не получает существенного развития, селективно протекает процесс скелетной изомеризации.

Практическая значимость. Установленные закономерности формирования оксидных систем на основе вольфрамированного диоксида циркония могут быть использованы при разработке эффективного катализатора и на его основе нового процесса низкотемпературной изомеризации с вовлечением в сырье алканов C_{7+}.

На защиту выносятся:

-закономерности изменения физико-химических характеристик катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ (кристаллической структуры, текстурных характеристик, состояния поверхностного слоя и кислотных свойств) от содержания вольфрамат-анионов и способа синтеза;

-результаты исследований влияния катионов марганца и алюминия на кристаллическую структуру, текстурные свойства и состояние поверхностного слоя модифицированного диоксида циркония;

-результаты исследования каталитических свойств $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана.

Личный вклад соискателя. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором либо при непосредственном его участии. Автор участвовал в постановке задач, разработке методик и проведении исследований, в обработке и интерпретации результатов, формулировании выводов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007», 2007 г, Новосибирск; XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», 2007 г, Новосибирск; IV Всероссийской научной молодежной конференции «ПОД ЗНАКОМ Σ», 2007 г, Омск; Международной конференции «Nanoscience and technology», 2007 г, Китай; III Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий», 2009 г, Новосибирск; Научно-практической конференции. «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», 2004 – 2009 гг, Красноярск; Научно-технической конференции с международным участием «V Ставеровские чтения. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение», 2009 г, Красноярск; VII Международной конференции «Химия нефти и газа», 2009 г, Томск; XI Молодежной научно-практической конференции, 2010 г, Санкт – Петербург; V Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», 2010 г, Томск; XII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», 2011 г, Томск.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в т.ч. 4 статьи в рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 148 источников, изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методическая часть

Гидроксид циркония $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ получали методом осаждения из раствора хлористого цирконила раствором аммиака при pH=9,5±0,5. Его модифицирование вольфрамат-анионами осуществляли двумя способами:

- пропиткой высушенного при 110 ^{0}C аморфного гидроксида циркония раствором метавольфрамата аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\bullet nH_2O$ (*метод пропитки*);

- введением метавольфрамата аммония на стадии осаждения гидроксида циркония. Перед осаждением смешивали растворы хлористого цирконила и метавольфрамата аммония, затем проводили осаждение раствором аммиака при комнатной температуре и pH 9,5±0,5 (*метод соосаждения*).

Содержание вольфрамат-анионов от 5,9 до 33,5 моль.% задавали, варьируя концентрацию раствора метавольфрамата аммония. Модифицирование катионами марганца и алюминия в количестве от 0,5 до 10 ат.% осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из смеси водных растворов хлористого цирконила и соли соответствующего металла. Полученные гидроксидные образцы после высушивания прокаливали в кварцевом реакторе на воздухе при температуре от 350 до 870 ^{0}C.

Нанесение платины (0,5 мас.%.) осуществляли путем пропитки образцов модифицированного диоксида циркония ($Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$) или гидроксида ($Pt(г)/WO_4^{2-}/ZrO_2$) водным раствором платинохлористоводородной кислоты.

Содержание металлов определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСА) на спектрофотометре SRS-303 с использованием соответствующих калибровок и с применением интерактивного программного обеспечения "SPECTRA-3000".

Пористую структуру (удельную поверхность, распределение пор по размерам и средний диаметр пор) исследовали на установке Micromeritics ASAP 2040 по изотермам низкотемпературной адсорбции азота и на анализаторе Газохром ГХ-1 методом термодесорбции азота. Фазовый состав устанавливали по рентгенограммам, которые снимали на дифрактометрах PANalytical X'Pert PRO, с детектором PIXcel и графитовым монохроматором и ДРОН-3, используя отфильтрованное CuK_α-излучение. Количественное определение фазового состава и параметров элементарной ячейки осуществляли методом полнопрофильного анализа (метод

Ритвельда) с уточнением кристаллической структуры путем минимизации производной разности. Состав поверхностного слоя катализаторов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), укомплектованном энергоанализатором электронов PHOIBOS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении излучением Al Kα рентгеновской трубки, и методом ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре Shimadzu 8300. Кислотные свойства характеризовали по данным ИК-спектров образцов с адсорбированным оксидом углерода.

Каталитические свойства в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана определяли на автоматизированной установке BI-CATflow4-2(A) (модель Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) с проточным реактором при атмосферном давлении.

2. Влияние условий формирования вольфрамированного диоксида циркония на его фазовый состав и структурные свойства

2.1 Текстурные свойства

При прокаливании немодифицированного гидроксида циркония при 700 ^{0}C в образующейся оксидной фазе формируются сравнительно крупные поры, максимум объема приходится на поры с размером 15 нм. Введение вольфрамат-анионов приводит к постепенному смещению максимума в сторону меньших размеров (до 7 нм при концентрации анионов 21,9 моль.%) (рис. 1).

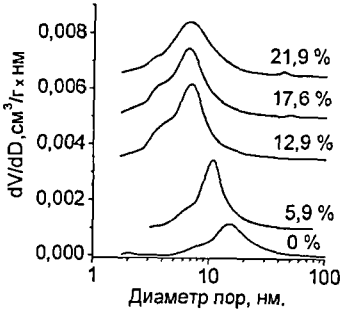

Рисунок 1 - Распределение объема пор по размерам в образцах $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ с различной концентрацией WO_4^{2-} (моль.%). Температура 700 ^{0}C

Рисунок 2 – Удельная поверхность, средний размер частиц и пор $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в зависимости от концентрации WO_4^{2-}. Температура 700 ^{0}C

Величина удельной поверхности проходит через максимум при концентрации вольфрамат-анионов 12,9-17,6 моль.% (рис. 2). Средний размер частиц уменьшается

от 54 нм до 13 нм, диаметр пор - от 15 до 7 нм при увеличении содержания WO_4^{2-} до 17,6 %. При этом общая пористость мало изменяется и составляет 0,17-0,21 $см^3/г$. Введение вольфрамат-анионов путем соосаждения приводит к формированию более тонкопористой структуры с меньшим диаметром пор (до 4 нм), меньшим объемом пор (0,11 $см^3/г$), при этом удельная поверхность существенно не изменяется.

2.2 Фазовый состав вольфрамированного диоксида циркония

При прокаливании немодифицированного гидроксида циркония при 700 ^0C образуется преимущественно моноклинная форма ZrO_2 (M-ZrO_2). Введение вольфрамат-анионов способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO_2 (T-ZrO_2). Резкий переход от кристаллизации преимущественно моноклинного ZrO_2 к кристаллизации тетрагонального происходит при содержании анионов 12,9 моль.% (рис. 3). Полный переход в Т-форму при 700 ^0C достигается при концентрации вольфрамат-анионов 17,6 моль.%. При этом на рентгенограммах отсутствуют рефлексы фаз WO_3 и других соединений вольфрама. Слабые рефлексы WO_3 моноклинной модификации обнаруживаются лишь при более высоком содержании вольфрамат-анионов (21,9%). При повышении температуры прокаливания до 870 ^0C T-ZrO_2 претерпевает частичный фазовый переход в M-ZrO_2 (рис. 3). Процесс сопровождается увеличением количества фазы WO_3.

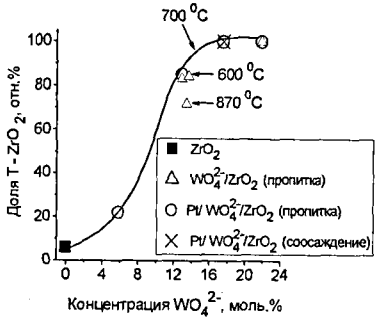

Рисунок 3 – Доля T-ZrO_2 в зависимости от концентрации вольфрамат-анионов в WO_4^{2-}/ZrO_2

Размер кристаллитов M- и T-ZrO_2 после прокаливания при 700 ^0C составляет 13-16 нм и мало отличается от среднего размера частиц, рассчитанного из величины удельной поверхности. Образующаяся при прокаливании образцов с повышенным содержанием вольфрамат-анионов (21,9 моль.%) фаза WO_3 имеет средний размер кристаллитов 30 нм. Нанесение платины не оказывает заметного влияния на формирование фаз и размер кристаллитов (рис. 3). Отмеченные закономерные изменения кристаллического строения имеют место и для системы, полученной путем введения вольфраматных групп на стадии осаждения гидроксида циркония.

Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм установлено, что с увеличением содержания вольфрамат-анионов наблюдается регулярное увеличение параметра «с» элементарной ячейки T-ZrO_2, при этом параметры «a=b» мало изменяются (табл. 1). Рассчитанный объем элементарной ячейки T-ZrO_2 возрастает с

увеличением концентрации WO_4^{2-} независимо от способа введения, а также условий нанесения платины (рис. 4).

Таблица 1 - Изменение параметров элементарной ячейки T-ZrO_2 в зависимости от концентрации вольфрамат-анионов в катализаторах Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2. Температура 700 ^0C

Концентрация вольфрамат-анионов, моль.%	a=b, нм	c, нм
0	0,3596(1)	0,5166 (2)
5,9	0,3599(1)	0,5184(6)
12,9	0,3598(1)	0,5190(1)
17,6	0,3595(1)	0,5209(3)
21,9	0,3592(1)	0,5240(3)

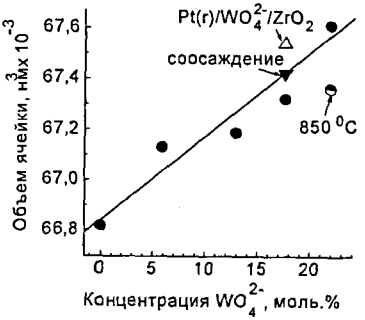

Рисунок 4 – Объем элементарной ячейки T-ZrO_2 в зависимости от концентрации вольфрамат-анионов в катализаторах Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2

На основе полученных рентгеноструктурных данных был сделан вывод, что при прокаливании гидроксидного предшественника, модифицированного вольфраматными группами, катионы вольфрама входят в решетку T-ZrO_2 путем замещения катионов Zr^{4+} с образованием твердого раствора. Избыточный положительный заряд при замещении катионов Zr^{4+} на катион с более высокой валентностью может компенсироваться образованием катионных вакансий. Наблюдаемое при этом увеличение объема элементарной ячейки T-ZrO_2 может происходить, с одной стороны, за счет заполнения кислородом анионных вакансий, характерных для немодифицированного T-ZrO_2, с другой, в результате электростатического отталкивания ионов кислорода, находящихся в окружении катионных вакансий. В формировании структуры твердого раствора могут участвовать также другие механизмы, включая частичное восстановление как катионов Zr^{4+} в Zr^{3+}, так и катионов W^{6+} в W^{5+}, что уменьшает величину избыточного положительного заряда. Присутствие указанных восстановленных катионов на поверхности установлено по данным ИК-спектров адсорбированной молекулы CO и РФЭ-спектров, соответственно.

Повышение температуры прокаливания до 850 ^{0}C приводит к некоторому уменьшению объема элементарной ячейки T-ZrO_2 (рис. 4), что связано, по-видимому, с частичной миграцией вольфрама из решетки ZrO_2 с образованием собственной фазы WO_3.

2.3 Структурные свойства диоксида циркония, промотированного катионами алюминия и марганца

При исследовании процесса фазообразования в образцах невольфрамированного ZrO_2 методом РФА установлено, что содержание полиморфных форм после прокаливания гидроксидных предшественников определяется температурой прокаливания, концентрацией введенных катионов и их природой. В образцах Mn/ZrO_2, прокаленных при 600 ^{0}C, катионы марганца, по данным РФЭС, стабилизируются преимущественно в состоянии Mn^{3+}. Увеличение концентрации катионов способствует образованию T-ZrO_2 (рис. 5). Как видно из рис. 5, катионы Al^{3+} оказывают более эффективное стабилизирующее действие, чем катионы Mn^{3+}. Практически монофазный ZrO_2 в тетрагональной форме с размером кристаллитов 10-13 нм образуется при введении Me^{3+} в количестве 10 ат.%.

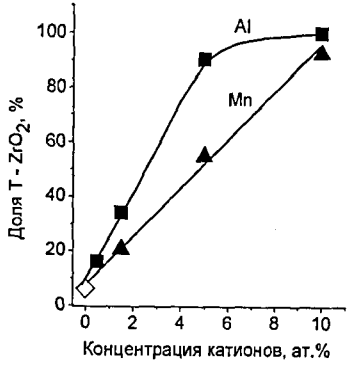

Рисунок 5 – Доля T-ZrO_2 в Me^{3+}/ZrO_2 в зависимости от концентрации Al^{3+} и Mn^{3+}. Температура 600 ^{0}C

По мере увеличения содержания катионных промоторов наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния, соответствующего основному рефлексу (111) T-ZrO_2, что связано с образованием твердых растворов замещения катионов Zr^{4+} на катионы промоторы с меньшими радиусами (r_{Zr}^{4+} = 0,84 Å, r_{Mn}^{3+} = 0,65 Å, r_{Al}^{3+} = 0,57 Å).

На примере серии образцов с катионами марганца методом РФЭС установлено, что характер их распределения между объемом твердого раствора и поверхностью в значительной степени определяется температурой прокаливания. При повышении температуры до 600 ^{0}C происходит частичная миграция катионов марганца из объема в поверхностный слой.

Фазовый состав катион-промотированных вольфрамированных образцов $Pt/WO_4^{2-}/Me^{3+}/ZrO_2$, содержащих 17,6 моль.% WO_4^{2-}, независимо от концентрации и природы катионных промоторов, представлен монофазным ZrO_2 тетрагональной модификации с размером кристаллитов 13–15 нм. Не наблюдается существенного

влияния введенных катионов (до 5 ат.%) на текстурные характеристики (удельную поверхность и поровую структуру) вольфрамированных образцов, прокаленных при 700 ^{0}C.

3. Исследование поверхностных свойств катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$

Определение состояния поверхностных атомов методом РФЭС. По спектрам РФЭС установлено, что для исходного диоксида циркония энергии связей $Zr3d_{5/2}$ и O1s составляют 182,2 эВ и 530,2 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными. При увеличении концентрации вольфрамат-анионов профили линий $Zr3d_{5/2}$ и O1s изменяются мало, происходит некоторое их уширение и систематическое смещение к большим значениям энергии связи до 183,1 эВ для $Zr3d_{5/2}$ и до 531,1-531,4 эВ для O1s (рис. 6). Спектр W4f представлен дублетом $W4f_{5/2}$ и $W4f_{7/2}$. При разложении спектров выделены линии $W4f_{7/2}$ с $E_{св}$ = 36,0±0,1 эВ и 34,8±0,2 эВ, которые, согласно литературным данным, могут быть отнесены к состояниям окисления W^{6+} и W^{5+}, соответственно.

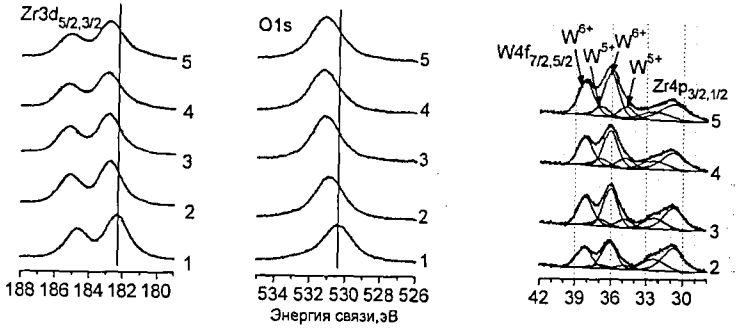

Рисунок 6 - РФЭ – спектры (область Zr3d, O1s и W4f) $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ с различной концентрацией WO_4^{2-} (температура 700 ^{0}C):
1 – без WO_4^{2-}; 2 – 5,9; 3 – 12,9; 4 – 17,6; 5 – 21,9 моль.% WO_4^{2-}

В таблице 2 приведен состав поверхностного слоя по данным РФЭС и для сравнения приведено объемное содержание вольфрама по данным рентгеноспектрального анализа. Видно, что поверхностная концентрация вольфрама (отношение W/Zr) мало отличается от объемной, за исключением образца с малым содержанием вольфрамат-анионов. С ростом концентрации вольфрамат-анионов уменьшается отношение W^{6+}/W^{5+}, т.е. увеличивается доля низкозарядных катионов W^{5+} на поверхности.

Таблица 2 - Состав поверхности образцов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$

Концентрация вольфрамат-анионов, моль.%	W^{6+}/W^{5+}	W/Zr	*W/Zr**
5,9	5,5	0,11	*0,06*
12,9	3,9	0,14	*0,13*
17,6	3,4	0,17	*0,22*
21,9	3,6	0,21	*0,28*

** по данным РСА*

В энергетическом спектре для уровней Pt4f в восстановленных образцах $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ выделены два состояния платины: Pt^0 ($E_{св}$ $4f_{7/2}$=71,6 эВ) и Pt^{2+} ($E_{св}$ $4f_{7/2}$=73,8 эВ). Присутствие двух состояний платины подтверждено ИК-спектрами адсорбированной молекулы CO по полосам поглощения при 2025-2030 $см^{-1}$ (адсорбция CO на Pt^0) и при 2100-2110 $см^{-1}$ (адсорбция CO на $Pt^{\delta+}$). Более высокая степень окисленности платины наблюдалась при ее нанесении на гидроксидный предшественник.

Состав структурных групп на поверхности катализаторов. В ИК-спектрах катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в низкочастотной области 400-800 $см^{-1}$ доминируют широкие полосы фаз диоксида циркония. При малом содержании вольфраматных групп (5,9 моль.%) спектр соответствует моноклинному ZrO_2, что согласуется с данными рентгеновского дифракционного анализа. По ИК-спектрам в области 800-1050 $см^{-1}$ установлено, что при прокаливании модифицированного гидроксидного предшественника на поверхности образующегося твердого раствора формируются вольфраматные кластеры с терминальными связями W=O, обнаруживаемые по полосам поглощения в области 900-960 и 995-1030 $см^{-1}$ (рис. 7). С увеличением количества введенных вольфрамат-анионов увеличивается содержание этих поверхностных структур. Сегрегация атомов вольфрама с образованием собственной фазы WO_3 в ИК-спектрах начинает обнаруживаться по очень слабому поглощению при 810 $см^{-1}$ при содержании вольфрамат-анионов 17,6 моль.%. В заметном количестве она

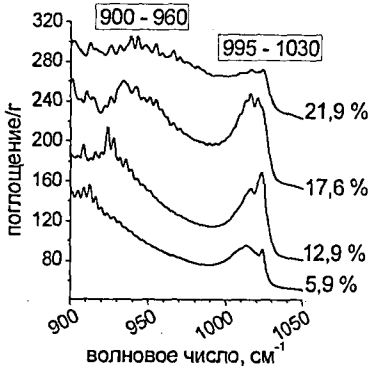

Рисунок 7 - ИК-спектры $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ с различной концентрацией WO_4^{2-} групп (моль.%)

образуется при более высоком содержании WO_4^{2-} (21,9% и более), что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

После адсорбции оксида углерода полосы валентных колебаний терминальных W=O связей в кластерах претерпевают низкочастотное смещение с формированием широкой полосы в области 985-1010 $см^{-1}$. При этом в спектральной области валентных колебаний CO отсутствуют дополнительные полосы поглощения в области выше 2200 $см^{-1}$, появление которых следовало бы ожидать при адсорбции CO на координационно ненасыщенных катионах вольфрама. Отсюда следует, что катионы вольфрама на поверхности твердого раствора находятся в координационно насыщенном состоянии и не проявляют льюисовской кислотности.

Полученные данные показывают, что при различных способах введения в гидроксидный предшественник вольфрамат-анионов (методом пропитки или соосаждения) в количестве 12,9 моль.% и более при термической обработке формируется метастабильная фаза ZrO_2 тетрагональной модификации. Катионы W^{6+} и W^{5+} входят в решетку T-ZrO_2 в виде твердого раствора, а на поверхности образуют вольфраматные кластеры (-WO_x-)n. Получаемая таким способом вольфрамированная модификация T-ZrO_2, в отличие от сульфатированной, обладает повышенной термической устойчивостью (до температуры не менее 800 ^{0}C). Частичная сегрегация атомов вольфрама из объема и из поверхностных кластеров с образованием нанокристаллической фазы WO_3 происходит при повышении температуры до 850-870 ^{0}C и концентрации вольфрамат-анионов более 17,6 моль.%.

Кислотные свойства вольфрамированного диоксида циркония. По ИК-спектрам адсорбированного оксида углерода установлено, что как льюисовская кислотность (ЛКЦ), так и бренстедовская (БКЦ) определяются содержанием вольфрамат-анионов. При низком содержании (5,9 моль.%) присутствуют преимущественно слабые БКЦ и ЛКЦ, которые обнаруживаются по полосам поглощения CO при 2168-2170 $см^{-1}$ и 2187-2192 $см^{-1}$, соответственно. С увеличением концентрации WO_4^{2-} формируются средние и сильные БКЦ и ЛКЦ. Численные данные, представленные в таблице 3, показывают, что полученные вольфрамированные катализаторы характеризуются преимущественно льюисовской кислотностью: концентрация ЛКЦ в них в 3-6 раз больше, чем БКЦ. При содержании анионов 17,6 моль.% формируется наибольшее количество наиболее сильных БКЦ, характеризуемых величиной сродства к протону (PA) 1260 кДж/моль. Количество средних и сильных ЛКЦ практически не зависит от концентрации вольфрамат-анионов, за исключением образца с малым их содержанием. При этом образцы, содержащие 12,9-17,6% WO_4^{2-}, отличаются большей долей сильных ЛКЦ (4-5 %,

против 1-2 % для образцов с большим и меньшим содержанием WO_4^{2-}). Катализаторы, полученные методом соосаждения, имеют более слабую кислотность.

Введение катионов Al^{3+} в $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ приводит к появлению в ИК-спектрах сравнительно интенсивной полосы поглощения CO при 2220 $см^{-1}$, что указывает на увеличение силы ЛКЦ: доля сильных центров возрастает до 17 %. Концентрация БКЦ несколько уменьшается, при этом возрастает их сила.

Таблица 3 – Характеристика кислотных свойств $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$

Концентрация анионов, моль.%	БКЦ		ЛКЦ, мкмоль/г	
	мкмоль/г	РА*, кДж/моль	средние+ сильные (2193-2220 $см^{-1}$)	доля сильных, % (2200-2220 $см^{-1}$)
$Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ (пропитка)				
5,9	50	1320	70	2
12,9	50	1270	190	5
17,6	60	1260	160	4
21,9	30	1270	190	1
$Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ (соосаждение)				
17,6	30	1260	140	3
$Pt/Al^{3+}/WO_4^{2-}/ZrO_2$ (пропитка)				
17,6	40	1230	80	17
$Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$				
7,0	80	1220	230	26

*Сродство к протону

В таблице 3 для сравнения приведены данные по кислотности для сульфатированного диоксида циркония с оптимальным содержанием SO_4^{2-}-групп (7,0 моль.%). Видно, что по сравнению с вольфрамированными образцами, он содержит значительно больше как БКЦ, так и ЛКЦ (в 1,5-3 раза). На долю сильных ЛКЦ приходится 26 % от общего количества ЛКЦ, что многократно превышает содержание таких же центров в вольфрамированных образцах. Катализатор $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ отличается также более сильными БКЦ.

На основе данных рентгеноструктурных и ИК-спектральных исследований, включая ИК-спектры адсорбированной молекулы CO, и с учетом имеющихся в литературе сведений сделано заключение, что кислотные свойства вольфрамированных катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ обусловлены образующимися на поверхности твердого раствора поверхностными вольфраматными кластерами, которые можно представить в виде $(-WO_x-)n$. Бренстедовские кислотные центры

могут образовываться в результате частичного гидролиза терминальных связей W=O с образованием гидроксильных групп. Льюисовская кислотность связана с координационно ненасыщенными катионами Zr^{4+}. Увеличение их силы может быть вызвано влиянием соседних электроотрицательных катионов W^{6+} (и/или W^{5+}).

4. Исследование каталитических свойств вольфрамированного диоксида циркония в реакции изомеризации н-алканов

При испытании катализаторов в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана в начальный период каталитическая активность заметно уменьшалась из-за частичной дезактивации активных центров в результате отложения коксообразных продуктов. Сравнение катализаторов по их активности проводили после достижения квазистационарного режима, когда показатели мало изменялись во времени (через 30 минут). Специальными опытами на фракциях катализаторов с различным размером частиц (от 0,06 до 1,5 мм) и при вариации скорости подачи сырья (при сохранении одинакового времени контакта) было установлено, что реакция протекает без диффузионных ограничений, т.е. в кинетическом режиме.

Изомеризация н-гексана. Реакция изомеризации н-гексана на катализаторах $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ эффективно протекает при 200 ^{0}C. Процесс осуществляется с высокой селективностью, в составе продуктов присутствуют в основном 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан. Продукты крекинга и диспропорционирования (метан, этан, пропан, изо-бутан, н-бутан, изо-пентан и н-пентан) образуются в незначительном количестве (0,3–0,7 мас.%). При скорости подачи сырья 3 $час^{-1}$ максимальный выход изомеров гексана 45,3 мас.% с селективностью около 99 % получен на катализаторе, содержащем 17,6 моль.% WO_4^{2-} (рис. 8). При уменьшении скорости подачи сырья до 1 $час^{-1}$ (т.е при увеличении времени контакта в три раза) выход изогексанов с той же селективностью достигает 72,3 мас.%. С ростом содержания вольфрамат-анионов конверсия гексана возрастает более чем в 10 раз, удельная поверхность при этом увеличивается всего лишь в 1,4 раза (рис. 2). Отсюда следует, что рост каталитической активности, в основном, определяется содержанием и состоянием поверхностных вольфрамат-

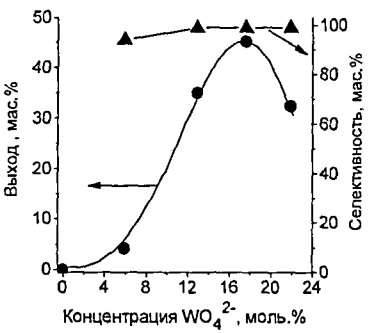

Рисунок 8 - Выход изомеров гексана и селективность на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в зависимости от концентрации анионов, 200 ^{0}C

анионов. В частности, наблюдается симбатный характер изменения выхода изомеров и силы протонных центров в зависимости от концентрации вольфрамат-анионов.

Эффективность действия катализаторов зависит также в значительной степени от применяемого способа нанесения платины. Наиболее активные и селективные катализаторы получены путем нанесения платины на прокаленный анион-модифицированный диоксид циркония. При нанесении платины на гидроксидный предшественник выход изомеров гексана уменьшается почти в 4 раза. Это может быть связано с тем, что такие катализаторы, как показали спектральные исследования, отличаются более слабой кислотностью и большей долей окисленной платины.

Изомеризация н-гептана. При температуре 200 ^{0}C достигается высокая степень превращения н-гептана (более 95 %). В этих условиях реакция сопровождается интенсивным карбений-ионным крекингом молекулы на кислотных центрах с образованием в основном пропана и изобутана с соотношением, равным единице. Селективность по изомерам гептана не превышает 46%. При снижении температуры уменьшается интенсивность реакции крекинга, при 170 ^{0}C преобладает процесс скелетной изомеризации исходной молекулы.

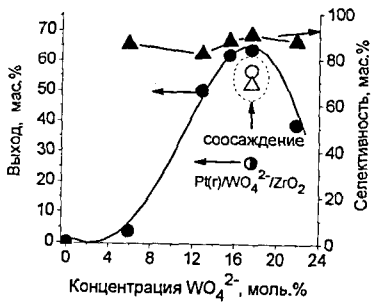

Рисунок 9 – Выход изомеров гептана и селективность на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в зависимости от концентрации анионов, 170 ^{0}C

Результаты испытаний каталитической активности $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в зависимости от содержания вольфрамат-анионов для температуры 170 ^{0}C и объемной скорости подачи н-гептана 1 $ч^{-1}$ показаны на рис. 9. Видно, что зависимость выхода изогептанов от содержания вольфрамат-анионов имеет тот же экстремальный вид, что и при изомеризации н-гексана. В указанных условиях максимальный выход изогептанов 64,6 % с селективностью 90,0 % получен на катализаторе, содержащем 17,6 моль.% вольфрамат-анионов. В составе продуктов реакции присутствуют 2- и 3-метилгексаны, 2,3- и 2,4-диметилпентаны, 2,2,3-триметилбутан, 3-этилпентан. В небольшом количестве (не более 7 мас.%) образуются также продукты крекинга и диспропорционирования: метан, этан, пропан, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан и изомеры гексана. Октановое число изомеризатов на катализаторе, содержащем 17,6 моль.%. вольфрамат-анионов, повышается от 0 (для н-гептана) до 45 пунктов (по

исследовательскому методу), при увеличении времени контакта в два раза возрастает до 53 пунктов.

Изучено влияние способов введения вольфрамат-анионов на каталитические свойства $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$. Установлено, что метод пропитки гидроксидного предшественника раствором метавольфрамата аммония обеспечивает более высокую изомеризующую активность и селективность катализаторов в сравнении с катализаторами, в которых метавольфрамат добавляли на стадии осаждения гидроксида циркония. Так, при содержании 17,6 моль.% WO_4^{2-} выход и селективность по изогептанам на катализаторе, приготовленном методом соосаждения, уменьшается на 6 % и 22 %, соответственно (рис. 9).

Промотирование катионами Al^{3+} и Mn^{3+} в количестве от 1,5 до 10 ат.% оказывает различное влияние на каталитические свойства вольфрамированного катализатора. Так, введение Mn^{3+} в количестве 3,0 ат. % приводит к уменьшению конверсии и выхода изогептанов по сравнению с соответствующим катализатором $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ без марганца на 11,7 и 13,0 %, соответственно (табл.4). На катализаторе, промотированном тем же количеством катионов Al^{3+}, выход изогептанов мало изменяется, при этом общая конверсия н-гептана возрастает на 12,8 % за счет крекинга. В результате, селективность процесса снижается на 15,1 %.

Таблица 4 – Показатели изомеризации н-гептана на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$, промотированном катионами Al^{3+} и Mn^{3+} в количестве 3,0 ат.%. 170^{0}C, V= 1 час$^{-1}$

Катализатор	Конверсия, %	Выход изогептанов, %	Селективность по изогептанам, %
$Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$	71,7	64,6	90,0
$Pt/Mn^{3+}/WO_4^{2-}/ZrO_2$	60,0	51,6	85,4
$Pt/Al^{3+}/WO_4^{2-}/ZrO_2$	84,5	63,3	74,9

Сопоставление результатов физико-химических исследований с каталитическими и кислотными свойствами катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ позволяет заключить, что оптимальным способом получения активных контактов является пропитка гидроксидного предшественника метавольфраматом аммония с последующей термической активацией. Фазовый состав активных катализаторов представляет твердый раствор катионов вольфрама в T-ZrO_2, являющийся носителем поверхностных каталитически активных вольфраматных кластеров, обладающих кислотными свойствами. При содержании вольфрамат-анионов 12,9-17,6 моль.% достигается оптимальное содержание сильных БКЦ и ЛКЦ, необходимых для эффективного протекания изомеризации н-гексана и н-гептана. Нанокристаллический оксид вольфрама, образующийся на поверхности твердого раствора при содержании

WO_4^{2-} более 17,6 моль.%, не проявляет каталитической активности. Увеличение силы ЛКЦ и БКЦ промотированием катионами алюминия приводит к снижению селективности катализаторов.

В таблице 5 сопоставлены каталитические свойства наиболее активных катализаторов на основе вольфрамированного и сульфатированного диоксида циркония в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана. Видно, что при изомеризации н-гексана оба катализатора проявляют высокую активность и селективность. При изомеризации более реакционноспособного н-гептана их каталитическое действие значительно различается: при близкой общей степени превращения (около 70 мас.%) выход изогептанов на сульфатированном катализаторе составляет всего 14,0 мас. % с селективностью 20,3 %, против 64,6 и 90,0 % для вольфрамированного катализатора, соответственно.

Таблица 5 – Сопоставление кислотных и каталитических свойств вольфрамированного и сульфатированного катализаторов в реакции изомеризации н-гексана и н-гептана

Катализатор	Кислотность			Изомеризующая активность, %			
	мкмоль/г		РА, кДж/моль	н-гексан (200^0C, 1час$^{-1}$)		н-гептан (170^0C, 1 час$^{-1}$)	
	ЛКЦ	БКЦ		выход изо-C_6	селектив-ность	выход изо-C_7	селектив-ность
$Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$	160	60	1260	72,3	98,5	64,6	90,0
$Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$	230	80	1220	56,4	93,2	14,0	20,3

Выявленные особенности каталитического действия анион-модифицированных форм диоксида циркония при изомеризации н-гексана и н-гептана обусловлены их кислотными свойствами. Как видно из таблицы 5, оба катализатора характеризуются преимущественно льюисовским типом кислотности. При этом сульфатированный катализатор, по сравнению с вольфрамированным, содержит значительно больше ЛКЦ и БКЦ, при большей силе БКЦ. Таким образом, присутствие сильных кислотных центров в сульфатированном катализаторе приводит к тому, что образующиеся изомеризованные молекулы гептана далее с участием сильных кислотных центров подвергаются карбений-ионному крекингу. На вольфрамированном катализаторе с более слабыми кислотными центрами реакция крекинга не получает существенного развития, в результате, процесс ограничивается стадией разветвления углеводородного скелета.

Полученные каталитические данные показывают перспективность каталитической системы на основе вольфрамированного диоксида циркония для

разработки активного и селективного катализатора для нового процесса низкотемпературной изомеризации с вовлечением в сырье гептановых углеводородов. Заметим, что на промышленных катализаторах, в т.ч. на сульфатированном диоксиде циркония, содержание в сырье (фракция C_5-C_6) гептанов допускается не более 10-15 %, бензола не более 1 %.

Было изучено влияние ароматических углеводородов на показатели изомеризации н-гептана на вольфрамированном катализаторе. С этой целью для реакции использовали смеси н-гептана с бензолом и толуолом. Было установлено, что синтезированный вольфрамированный катализатор сохраняет высокую изомеризующую активность в присутствии бензола (10 %) и толуола (10 %). При 200 ^{0}С выход изогептанов при изомеризации смесей составлял не менее 50 % при селективности не менее 70 %. При этом в полученных продуктах практически отсутствовали бензол и толуол. В условиях реакции они подвергались каталитическим превращениям (на 99,7-99,9 мас.%) в соответствующие нафтеновые производные (метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан и диметилциклопентан).

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние способа модифицирования вольфрамат-анионами и их концентрации на кристаллическую структуру, текстурные свойства и состояние поверхностного слоя вольфрамат-циркониевых катализаторов изомеризации алканов:

- при концентрации вольфрамат-анионов более 12,9 моль.% в процессе термической обработки формируется преимущественно метастабильная фаза диоксида циркония тетрагональной модификации с размером кристаллитов 13–15 нм;

- впервые установлено, что фазовый состав катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$, полученных различными методами, представляет твердый раствор на основе $T\text{-}ZrO_2$ с увеличенным объемом элементарной ячейки;

- фазовый состав катион-промотированных катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/Me^{3+}/ZrO_2$ (Me=Al, Mn), содержащих более 12,9 моль.% WO_4^{2-}, независимо от концентрации и природы катионного промотора, представлен нанокристаллическим ZrO_2 тетрагональной модификации;

- введение вольфрамат-анионов методами пропитки и соосаждения приводит к возрастанию удельной поверхности диоксида циркония, уменьшению размера частиц и пор.

2. Установлен экстремальный характер зависимости каталитических свойств в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана от концентрации вольфрамат-анионов. Максимальные показатели по степени превращения и выходу изомеров в обеих

реакциях достигнуты на катализаторах, полученных методом пропитки, при концентрации вольфрамат-анионов 15,5-17,6 моль.%.

3. На основе сопоставления результатов физико-химических исследований с каталитическими свойствами $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ сделано заключение, что активные катализаторы представляют твердый раствор катионов вольфрама в тетрагональном диоксиде циркония, являющийся носителем поверхностных каталитически активных вольфраматных кластеров с кислотными свойствами. Наибольшее количество сильных протонных и апротонных кислотных центров в катализаторах достигается при концентрации вольфрамат-анионов 12,9-17,6 %.

4. Выявлены особенности каталитического действия $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ и $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ с оптимальным содержанием анионов в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана. В реакции изомеризации н-гексана оба катализатора проявляют высокую активность и селективность. При превращении н-гептана сильные кислотные центры $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ также катализируют побочную реакцию крекинга с образованием пропана и изобутана. На вольфрамированном катализаторе с более слабыми кислотными центрами реакция крекинга не получает существенного развития, селективно протекает процесс скелетной изомеризации.

5. Показано, что на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ катализаторе, содержащем 17,6 моль.% вольфрамат-анионов, изомеризация н-гептана эффективно осуществляется в присутствии примеси бензола (10 %) и толуола (10 %). При этом бензол и толуол практически полностью превращаются в соответствующие нафтеновые производные.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Кузнецов П.Н., *Казбанова А.В.* Влияние метода приготовления на структурные свойства оксида циркония, модифицированного молибдат-анионами // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Под знаком Σ». Омск. - 2007. - С. 193.

2. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., *Казбанова А.В.*, Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В. Влияние механохимической обработки смесей $MoO_3(WO_3)$ - гидроксид циркония на фазовый состав ZrO_2 // Изв. Вузов. Сер. "Химия и химическая технология". - 2008. - Т. 51. - Вып. 11. - С. 33-36.

3. *Казбанова А.В.*, Кузнецов П.Н. Исследование фазового состава смесей $MoO_3(WO_3)$ – гидроксид циркония после механохимической обработки // Сб. статей Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск. - 2008. - Т.2. - С. 210-214.

4. *Казбанова А.В.*, Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Кутихина Е.А. Влияние метода приготовления на структурные свойства диоксида циркония, модифицированного

молибдат-анионами // Изв. Вузов. Сер. "Химия и химическая технология". - 2008. - Т. 51. - Вып. 6. - С. 36-38.

5. *Казбанова А.В.*, Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И. Особенности формирования оксидных фаз из анион-модифицированного гидроксида циркония // Труды научно-технической конференции с Международным участием «V Ставеровские чтения. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение». Красноярск. - 2009. - С. 146-148.

6. Kuznetsov P.N., *Kazbanova A.V.*, Kuznetsova L.I., Zhizhaev A.M. Study of solid phase transformation and generation of gaseous products on mechanochemical activation of anion-modified zirconium hydroxide // Book of Abstr.III International Conf. Fundamental bases of mechanochemical technologies, Novosibirsk, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry. Novosibirsk. - 2009. - P. 115.

7. *Казбанова А.В.*, Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И. Исследование структурных свойств и каталитической активности диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами в реакции изомеризации н-гексана // Сб. статей Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск. - 2009. - Т.1. - С. 252-258.

8. Кузнецов П.Н., *Казбанова А.В.*, Кузнецова Л.И., Михлин Ю.Л. Исследование структурных свойств катализаторов изомеризации алканов MoO_4^{2-}/ZrO_2 и WO_4^{2-}/ ZrO_2 // Материалы VII Международной конференции. «Химия нефти и газа». Томск. - 2009. - С. 677-679.

9. Кузнецов П.Н., *Казбанова А.В.*, Кузнецова Л.И., Парфёнов В.А. Исследование текстурных свойств и показателей каталитической активности анион-модифицированного диоксида циркония в реакции изомеризации н-гептана // Материалы 5-ой Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа". Томск. - 2010. - С. 244-245.

10. Кузнецова Л.И., *Казбанова А.В.*, Михлин Ю.Л., Жижаев А.М., Кузнецов П.Н. Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, промотированного катионами марганца // Журнал физической химии. - 2010. - Т 84. - № 11. - С. 2125-2130.

11. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., *Казбанова А.В.*, Михлин Ю.Л. Исследование состояния поверхностного слоя катализаторов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ // Тез. докл. XI Молодёжной научно-практической конференции. Санкт-Петербург. - 2010. - С. 73-75.

12. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., *Казбанова А.В.* Каталитическая изомеризация алканов на анионмодифицированных формах диоксида циркония // Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. №18. - С. 299-311.

13. *Казбанова А.В.,* Кутихина Е.А. Получение высокооктановых компонентов бензинов путём гидроизомеризации н-гептана на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ катализаторах // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. - 2011. - Т 2. - С. 40-41.

Автор выражает признательность соавторам по публикациям, принимавшим участие в обсуждении результатов и получении данных физико-химическими методами.

Подписано в печать 7.09.2011
Формат 60x84 1/16. Усл.печ. 1,0.
Заказ №1013. Тираж 110 экз.

Отпечатано ООО «Амальгама»
г. Красноярск, ул. Ады Лебедевой, 89.
Тел.: 211-48-00, 211-48-65.