

## Влияние условий синтеза и концентрации вольфрама на свойства кислотного оксида $WO_3/ZrO_2-SiO_2$

С.В. Прудюс

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Кислотный оксид с мезопористой структурой  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  синтезирован золь-гель методом в водном растворе. Найдено оптимальное содержание вольфрама ( $W : Zr = 1 : 5$ ), при котором получают образцы с высокой удельной поверхностью ( $250-300 \text{ м}^2/\text{г}$ ), развитой пористой структурой и кислотностью  $H_0 = -11,35$ . Показано, что образцы  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  демонстрируют высокую активность в реакции олигомеризации тетрагидрофурана.

Твердые суперкислоты на основе диоксида циркония, такие как  $SO_4/ZrO_2$  и  $WO_3/ZrO_2$ , широко применяются как катализаторы в различных процессах органической химии [1–4]. Определенным их недостатком является относительно низкая удельная поверхность, которая обычно не превышает  $40-60 \text{ м}^2/\text{г}$  [5]. В то же время смешанный оксид  $ZrO_2-SiO_2$ , который занимает промежуточное положение по силе кислотных центров между цеолитами и суперкислотами, имеет достаточно большую удельную поверхность и значительный размер пор [6]. Введение третьего компонента позволяет увеличить силу и/или концентрацию кислотных центров в матрице  $ZrO_2-SiO_2$ . В работах [7, 8] смешанный оксид  $ZrO_2-SiO_2$  был сульфатирован, в результате чего по каталитической активности в реакциях изомеризации циклогексана и *n*-гексана он превзошел исходный  $ZrO_2-SiO_2$ . Сильнокислотные материалы были получены пропиткой подложки  $ZrO_2-SiO_2$  гетерополикислотами (фосфоровольфрамовой и фосфоромолибденовой) [9, 10]. Однако, как показано в работе [10], фосфоромолибдатовые анионы, имеющие структуру Кеггина, на подложке  $ZrO_2-SiO_2$  являются термически нестабильными. В работе [11] катализатор изомеризации *n*-октана  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  был получен пропиткой широкопористого кремнезема вначале пропилатом циркония, а затем метавольфрамом аммония.

В работе представлены результаты изучения влияния условий синтеза и концентрации вольфраматыонов на кислотные и текстурные характеристики смешанного оксида  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  и его тестирования в реакции олигомеризации тетрагидрофурана (ТГФ).

### Материалы и методы исследования

Для синтеза смешанного оксида  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  к водному раствору олигомеров кремниевой кислоты, полученному гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе (концентрация  $SiO_2 - 0,4 \text{ М}$ ) [12], добавляли водный раствор, содержащий оксихлорид цирконила,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , и мета-вольфрамат аммония,  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  (атомное соотношение  $W : Zr : Si = x : 1 : 1,75$ , где  $x = 0,08 \div 0,25$ ), затем – 48 г карбамида,

а после его растворения – 10 г неионогенного поверхностно-активного вещества Triton CF-10. Раствор нагревали до температуры кипения и выдерживали при этой температуре при перемешивании в течение 2 ч, что приводило к превращению золя в гель. Далее полученный гель либо подвергали старению и одновременно высушивали в открытой стеклянной чашке в сушильном шкафу при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении 2 суток ( $xWZrSi$ ), а затем многократно промывали ксерогель водой, либо подвергали гидротермальной обработке ( $WZrSi\text{-ht}$ ). Процедуру проводили в стальных автоклавах под собственным давлением и при температуре  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 суток. В процессе обработки образовывался опалесцентный гель, который промывали водой до удаления хлорид-ионов. Отмытые образцы высушивали при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  и подвергали термообработке (2 ч,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе).

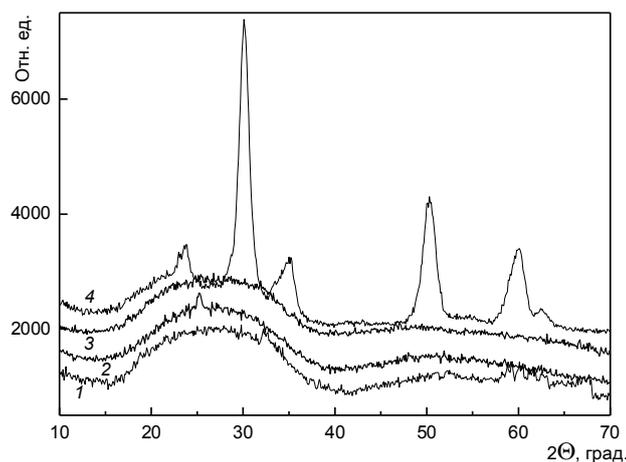
Дифрактограммы образцов записывали на аппарате ДРОН-4-07 с фокусировкой рентгеновского пучка по Брэггу–Брентано, в медном излучении и с Ni-фильтром в отраженном пучке. Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser). Спектры отражения порошкообразных образцов были сняты с помощью спектрофотометра Specord M-40 [13].

Силу кислотных центров  $ZrO_2-SiO_2$  в терминах функции Гаммета  $H_0$  определяли по стандартной методике с применением 0,1 %-х растворов индикаторов в циклогексане [14]. Для определения общей концентрации кислотных центров использовали метод обратного титрования *n*-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего [14].

Активность полученных образцов оценивали в реакции олигомеризации ТГФ в проточном реакторе [15].

### Результаты исследований и их обсуждение

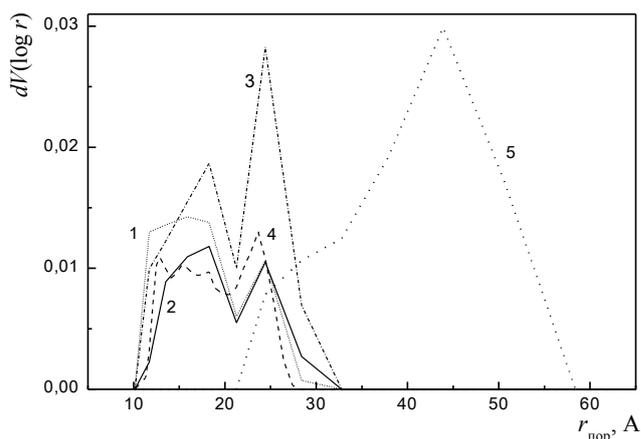
Образцы  $xWZrSi$ , где  $x = 0,125 \div 0,2$ , рентгеноаморфны, при этом на дифрактограмме наблюдаются



**Рис. 1.** Диффрактограммы (CuKα) образцов 0,125 WZrSi (1); 0,2 ZrSi (2); 0,2 WZrSi-ht (3); 0,25 WZrSi (4), кальцинированных при 700 °С

два широких гало в области 30° и 50° (рис. 1), максимумы которых соответствуют наиболее интенсивным пикам SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> [6], пики кристаллической фазы оксида вольфрама (~25°) отсутствуют, что свидетельствует о кластерном состоянии вольфрамата. Увеличение содержания вольфрама приводит к укрупнению кристаллитов WO<sub>3</sub> на поверхности смешанного оксида и выделению их в отдельную фазу (рис. 1, кривая 4), при этом диоксид циркония находится в виде кристаллической фазы тетрагонального ZrO<sub>2</sub>. Поскольку диффрактограммы WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> подобны [6], структуру полученных образцов *x*WZrSi, где *x* = 0,125÷0,2, можно представить как аморфную мезопористую матрицу ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, которая является носителем вольфраматных анионов очень малого размера.

На рис. 2 представлено распределение пор по размерам, рассчитанное методом DFT из десорбционных ветвей изотерм азота для образцов WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с различным содержанием вольфрама и синтезированных разными методами. Увеличение содержания вольфрама в образцах *x*WZrSi, где *x* = 0,125÷0,2, приводит к росту количества мезопор с  $r_{\text{пор}} = 2,5$  нм (рис. 2, кривые 1–3). Образец 0,2WZrSi имел максимальную удельную поверхность, объем и средний радиус пор (таблица), поэтому это соотношение было выбрано для синтеза образца с последующей гидротермальной об-



**Рис. 2.** Распределение пор по радиусам, рассчитанное по методу DFT, для образцов WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с различным содержанием вольфрама: 0,08WZrSi (1); 0,125WZrSi (2); 0,2WZrSi (3); 0,25WZrSi (4); 0,2WZrSi-ht (5)

работкой. Объем и средний радиус пор для образцов 0,2WZrSi-ht, ZrSi-ht и 0,125WZr-ht – одного порядка и значительно превышает эти величины для WZrSi, полученных методом соосаждения. Гидротермальная обработка образца WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> приводит к образованию мезопор с  $r_{\text{пор}} = 4,5$  нм (рис. 2, кривая 5).

Известно, что для WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> каталитической активностью обладают образцы, которые характеризуются шириной запрещенной зоны для поверхностных вольфраматных кластеров в пределах  $E_0 = 3,0 - 3,2$  эВ (для индивидуальных ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>  $E_0 = 5,6$  и  $2,6$  эВ соответственно) [13]. Полученные спектры диффузного отражения образцов *x*WZrSi показывают, что только образцы 0,2WZrSi независимо от метода синтеза характеризуются значениями  $E_0$ , близкими к ширине запрещенной зоны WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (рис. 3).

Увеличение содержания вольфрама в образцах WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> приводит также к росту их кислотности (таблица). Образцы, полученные гидротермальной обработкой, имеют максимальную общую концентрацию кислотных центров, которая составляет 1,6 ммоль *n*-бутиламина/г<sub>кат</sub>, однако сила кислотных центров на поверхности образцов 0,2WZrSi и 0,2WZrSi-ht одинаковая (таблица). Результаты определения количества кислотных центров на поверхности термоподготовленных 0,2WZrSi и 0,2WZrSi-ht с различной силой

#### Текстурные параметры и кислотность образцов WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Образец	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, $V$ , см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, $r_{\text{ср}}$ нм	$C_{\text{общ}}$ , ммоль/г	$H_0$
0,08WZrSi	307	0,16	1,3	–	-8,2
0,125WZrSi	240	0,14	1,4	1,0	-11,35
0,2WZrSi	350	0,27	1,6	1,1	-11,35
0,25WZrSi	216	0,15	1,4	–	-5,6
ZrSi-ht	280	0,50	3,5	1,5	-8,2
0,125WZr-ht	175	0,35	3,8	0,64	-14,52
0,2WZrSi-ht	280	0,55	3,8	1,6	-11,35

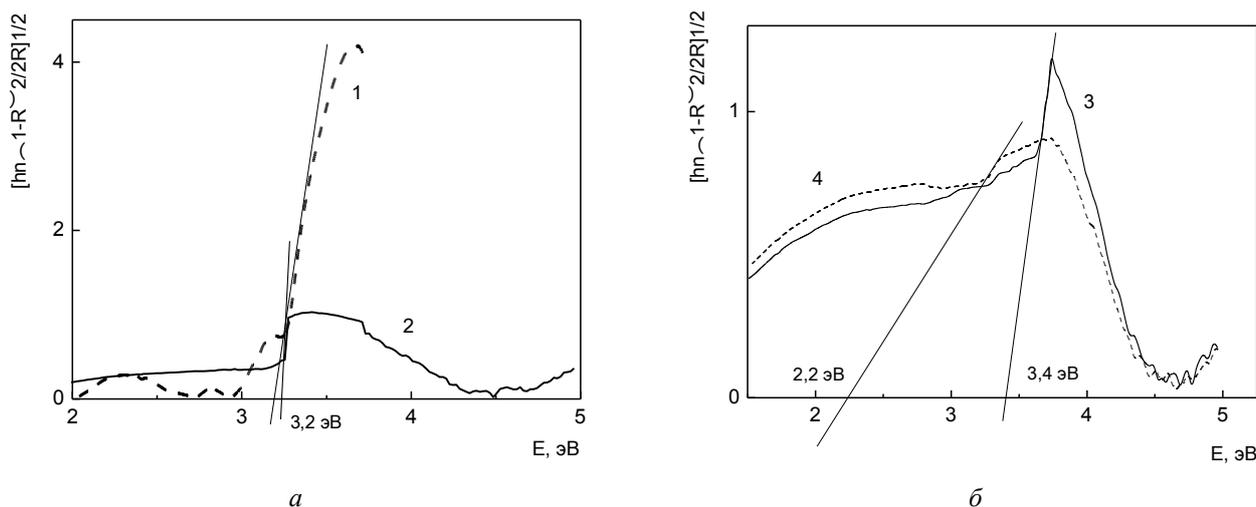


Рис. 3. UV-Vis спектры диффузного отражения образцов  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  с разным соотношением W : Zr: а – 0,2WZrSi (1); 0,2WZrSi-ht (2); б – 0,125WZrSi (3); 0,25WZrSi (4)

кислотности представлены на рис. 4. Гидротермальная обработка приводит к появлению на поверхности образца кислотных центров средней силы со значением  $H_0 = -5,6$ , при незначительном числе сильнокислотных центров –  $H_0 = -11,35$  (рис. 4).

Как показали эксперименты,  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  и  $ZrO_2-SiO_2$  достаточно эффективно катализируют реакцию олигомеризации ТГФ [16]. Найдено, что при малых нагрузках на катализатор (1,5 – 2,0 ммоль ТГФ/(г<sub>кат</sub>·ч)) активность совпадает, а при увеличении (до 12,5 ммоль ТГФ/(г<sub>кат</sub>·ч)) активность снижается в ряду  $WO_3/ZrO_2-SiO_2 > WO_3/ZrO_2 > ZrO_2-SiO_2$ . При этом образуются олигомеры с приемлемой для практического применения среднечисловой молекулярной массой ( $M_n = 700-500$ ) и узкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1,5-2,0$ ). Следует отметить достаточно высокую продуктивность катализатора 0,2WZrSi по ацетату политетраметиленагликоля (ПТМА) (до 4,3 ммоль ПТМА/(г<sub>кат</sub>·ч)) и его стабильную активность, поскольку выход олигомеров после 12 ч работы снизился лишь на 5 %. Также важно, что этот катализатор выдерживает большую

нагрузку (17 ммоль/(г<sub>кат</sub>·ч)) по сравнению с ZrSi-ht и 0,125WZr-ht [15] и сохраняет активность после многократовой регенерации при 600 °С, 1 ч.

Таким образом, разработанные методы синтеза позволяют получать мезопористые оксиды  $WO_3/ZrO_2-SiO_2$  (диаметр пор – более 7 нм) с высокой удельной поверхностью (250–350 м<sup>2</sup>/г). Сила кислотных центров полученных оксидов в терминах функции Гаммета  $H_0$  составляет -11,35 и они могут быть использованы как эффективные катализаторы в реакции олигомеризации ТГФ.

1. Macht J., Carr R.T., Iglesia E., *J. of Catal.*, 2009, (264), 54–66.
2. Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H., Al-Khattaf S.S., *Appl. Catal. A: General*, 2009, (362), 75–81.
3. Occhiuzzi M., Cordischia D., De Rossib S. et al., *Ibid.*, 2008, (351), 29–35.
4. Fu B., Gao L., Niu L., Wei R., Xiao G., *Energy Fu-*

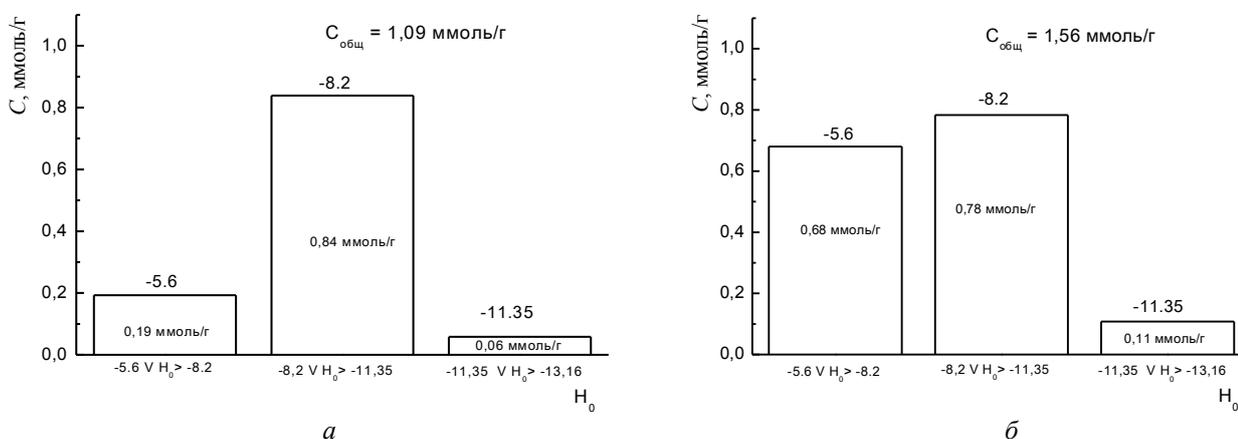


Рис. 4. Распределение кислотных центров на поверхности образцов 0,2WZrSi (а) и 0,2WZrSi-ht (б) по их силе

els, 2009, (23), 569–572.

5. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Levchuk N.N., Patrylak K.I., *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 2002, (143), 387–395.

6. Прудіус С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

7. Navio J.A., Colon G., Macias M. et al., *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 1998, (135), 155–162.

8. Lopez T., Navarrete J., Gomez R. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1995, (125), 217–232.

9. Bachiller-Baeza B., Anderson J.A., *J. of Catal.*, 2002, (212), 231–239.

10. Gomez Sainero L.M., Damyanova S., Fierro J.L.G., *Appl. Catal. A: General*, 2001, (208), 63–75.

11. Busto M., Lovato M.E., Vera C.R. et al., *Ibid.*, 2009, (355), 123–131.

12. Han Y.-S., Yamanaka S., *J. of Solid State Chem.*, 2006, (179), 1146–1153.

13. Barton D. G., Shtein M., Wilson R. D. et al., *J. Phys. Chem. B*, 1999, (103), 630–640.

14. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.

15. Брей В.В., Бодюл Н.С., Дордий Н.К., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 17–19.

16. Брей В.В., Бодюл Н.С., Прудіус С.В., Шистка Д.В., *Хімічна промисловість України*, 2010, (3), 19–21.

Поступила в редакцію 27.10.2011 г.

## Вплив умов синтезу і концентрації вольфраму на властивості кислотного оксиду $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

С.В. Прудіус

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Кислотний  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  оксид з мезопоруватою структурою синтезовано золь-гель методом у водному розчині. Знайдено оптимальний вміст вольфраму ( $\text{W} : \text{Zr} = 1 : 5$ ), при якому одержують зразки з високою питомою поверхнею ( $250\text{-}300 \text{ м}^2/\text{г}$ ), розвиненою поруватою структурою та кислотністю  $\text{H}_0 = -11,35$ . Показано, що зразки  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  демонструють високу активність в реакції олігомеризації тетрагідрофурану.

## Syntheses conditions and tungsten concentration effect on $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ acid oxide properties

S.V. Prudius

Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17

The acidic  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  oxide with mesoporous structure has been synthesized by sol-gel method in aqua solution. The optimal content of tungsten ( $\text{W}:\text{Zr}=1:5$ ) for samples with synthesized high specific surface area ( $250\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), developed porous structure and acidity  $\text{H}_0 = -11,35$  has been determined. It has been shown that  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  samples demonstrate high activity in the reaction of tetrahydrofuran oligomerization.