

**С.В. Прудіус¹, Н.Л. Гес¹,
В.В. Трачевський², В.В. Брей¹**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

² Технічний центр НАН України, Київ

E-mail: svitprud@gmail.com

Синтез та вивчення нового суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Бреєм

Золь-гель методом синтезовано суперкислотний потрійний $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксид з різним атомним співвідношенням $Zr : Si : Sn$. Визначено концентраційне поле утворення суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, що обмежується граничним вмістом катіонів $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$ (ат.). Найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14,52$) спостерігається в області $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ (ат.). Відповідно до визначеного розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ знаходиться 10 % суперкислотних центрів ($-14,52 \leq H_0 \leq -12,14$) та 40 % сильнокислотних центрів в інтервалі $-12,14 \leq H_0 \leq -8,2$ при загальній кислотності 1,5 ммоль/г. Зразки з вмістом $Sn \leq 25$ та $Zr \leq 45$ % (ат.) є рентгеноаморфними. Показано, що при вмісті олова до 25 % (ат.) в структурі змішаного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду фіксуються тетраедрично та октаедрично координовані по кисню іони Sn^{4+} . Збільшення вмісту олова спричиняє утворення фази SnO_2 . З електронних спектрів дифузного відбиття зразків $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ розраховано граничну ширину забороненої зони у 3,8÷4,3 еВ, що є критерієм для синтезу суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду. Згідно з даними аналізу ^{119}Sn та ^{29}Si MAS ЯМР спектрів $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, має місце частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та олова, що обумовлює утворення суперкислотних L-центрів ($H_0 = -14,52$). Показано, що суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор ефективно каталізує ацилювання толуолу оцтовим ангідридом при 150 °С у проточному реакторі з 45 %-ю конверсією ангідриду з практично 100 %-ю селективністю щодо n-метилацетофенону.

Ключові слова: тверді суперкислоти, змішані оксиди, діоксид олова, діоксид цирконію, кислотність.

Тверді суперкислоти постійно привертають увагу дослідників як перспективні каталізатори для процесів ізомеризації лінійних алканів C_{4-6} , алкілювання, нітрування та перегрупування ароматичних сполук, де потрібні сильні кислотні центри, що характеризуються значеннями функції кислотності Гаммета $H_0 \leq -12$. Найбільш відомими і добре дослідженими суперкислотами є сульфатований діоксид цирконію ($H_0 = -16,04$) та вольфраматвмісний ZrO_2 ($H_0 = -14,52$) [1–4]. Недавно було вперше синтезовано потрійний суперкислот-

ний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид ($H_0 = -14,52$), який показав високу активність в олігомеризації тетрагідрофурану при $40\text{ }^\circ\text{C}$ [5].

У даному повідомленні наведено результати щодо синтезу суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду ($H_0 = -14,52$) та його активності в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом.

Експериментальна частина. Серію оксидних зразків $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ з різним атомним співвідношенням $Zr : Si : Sn$ синтезували золь-гель методом. Як вихідні речовини використовували октагідрат оксихлориду цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), тетраетоксисилан (ТЕОС), хлорид олова ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) та карбамід ($(NH_2)_2CO$). Розраховану кількість оксихлориду цирконію та хлориду олова розчиняли в дистильованій воді. Розчин олігомерів кремнієвої кислоти одержували гідролізом ТЕОС у водно-спиртовому середовищі та в присутності соляної кислоти при співвідношенні ТЕОС : C_2H_5OH : $H_2O = 15 : 8 : 77\%$ (мас.). Після змішування двох розчинів додавали трикратний надлишок карбаміду. Отримані золі витримували протягом 2 діб при $93\text{ }^\circ\text{C}$. Утворені гелі промивали водою, висушували ($120\text{ }^\circ\text{C}$) та прожарювали 2 год при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Зразки $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ позначали як $Zr_xSi_ySn_z$, де x , y та z – атомне співвідношення катіонів, виражене у відсотках.

Рентгенограми зразків зареєстровано на дифрактометрі ДРОН-4-07 ($CuK\alpha$). Спектри відбиття порошкоподібних зразків одержано за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450. Питома поверхня, середній діаметр та об'єм пор зразків розраховано з ізотерм адсорбції–десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser) методом БЕТ.

Монорезонансні спектри MAS ЯМР на ядрах ^{119}Sn (149 МГц) та ^{29}Si (79,5 МГц) реєстрували на спектрометрі Bruker Avance 400 з обертанням ротора під “магічним” кутом (7 кГц).

Силу кислотних центрів зразків та розподіл кислотних центрів за їх силою в термінах функції Гаммета H_0 визначали за стандартною методикою із застосуванням відповідних індикаторів (Aldrich). Загальну концентрацію кислотних центрів визначали методом зворотного титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, розчином соляної кислоти в присутності індикатора бромтимолового синього [3].

Реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом (АА) проводили у скляному проточному реакторі ($d = 7$ мм) з попередньо активованим при $350\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год каталізатором (1 см^3). Реакційна суміш (толуол : АА = 10 : 1, моль) надходила через капіляр у контакт з розігрітим каталізатором, для чого застосовували шприцевий дозатор Orion Model 361 з об'ємною швидкістю $V = 0,7\text{ год}^{-1}$, що відповідало навантаженню на каталізатор $0,62\text{ ммоль АА/г}_{\text{кат}}/\text{год}$. Продукти реакції аналізували з використанням газової хроматографії (Chrom-5 з 50 м капілярною колонкою).

Результати та обговорення. Для побудови діаграми “склад $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду – сила кислотних центрів” було синтезовано 13 зразків з різним співвідношенням $Zr_xSi_ySn_z$ (рис. 1).

Склад, текстурні та кислотні характеристики синтезованих зразків наведено в таблиці. Всім зразкам притаманна високорозвинена поверхня ($200-400\text{ м}^2/\text{г}$), середній діаметр пор ≈ 3 нм. Загальна концентрація кислотних центрів $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків знаходиться на рівні $1,1-1,7\text{ ммоль/г}$ (див. таблицю). Концентраційне поле суперкислотних $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків обмежується граничним вмістом катіонів $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$,

$50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$ % (ат.), з вузьким шлейфом уздовж співвідношення $Si/Zr \approx 2 \div 4$ у бік збільшення вмісту Sn^{4+} до 40 % (ат.) (див. рис. 1, таблицю). Найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14,52$) спостерігається в області $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ % (ат.). Близький до оптимального за текстурою та кислотністю зразок $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ було досліджено більш детально.

Відповідно до рентгенофазового аналізу (рис. 2), зразки з вмістом $Sn \leq 25$ та $Zr \leq 45$ % (ат.) є рентгеноаморфними: максимуми гало при 30° та 51° відповідають положенню найінтенсивніших піків, характерних для тетрагонального ZrO_2 ($2\theta = 30,2^\circ$ та $50,8^\circ$).

У зразках з високим вмістом діоксиду олова ($Sn \leq 30$ % (ат.)) спостерігаються характерні піки при $2\theta = 26,6^\circ$; $33,9^\circ$; $38,0^\circ$ та $51,8^\circ$, які відповідають тетрагональній модифікації кристалічного SnO_2 зі структурою рутилу [6].

За даними щодо розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ знаходиться приблизно 10 % суперкислотних центрів ($-14,52 \leq H_0 \leq -12,14$) та 40 % сильно кислотних центрів в інтервалі $-12,14 \leq H_0 \leq -8,2$ при загальній кислотності в 1,5 ммоль/г.

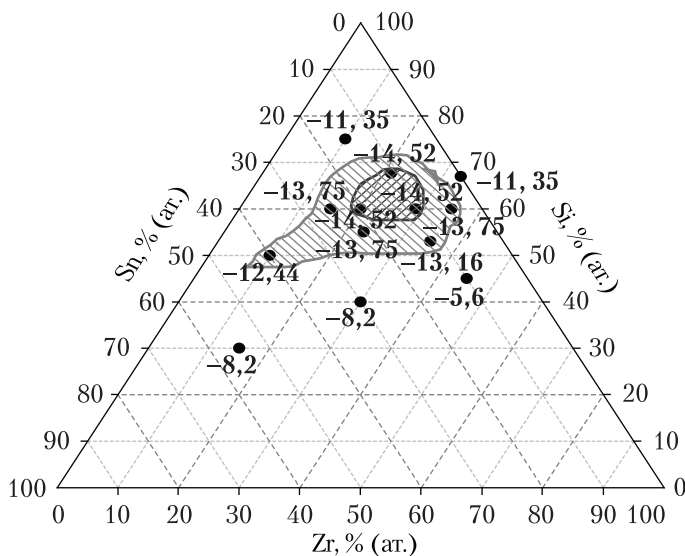


Рис. 1. Вплив складу $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків на силу їх кислотних центрів ($-14,52 \leq H_0 \leq -5,6$)

Склад, текстурні та кислотні характеристики $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків

Номер зразка	Зразок	Питома поверхня (S), м ² /г	Об'єм пор (V), см ³ /г	Діаметр пор (d), нм	[НВ], ммоль/г	H_0 max
1	$Zr_{35}Si_{53}Sn_{12}$	290	0,17	2,4	1,1	-13,16
3	$Zr_{23}Si_{55}Sn_{22}$	300	0,19	2,5	1,4	-13,75
2	$Zr_{21}Si_{67}Sn_{11}$	360	0,26	3,0	1,6	-14,52
4	$Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$	415	0,33	3,2	1,6	-14,52
5	$Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$	340	0,20	2,4	1,5	-14,52
6	$Zr_{35}Si_{60}Sn_5$	370	0,23	2,5	1,4	-13,75
7	$Zr_{15}Si_{60}Sn_{25}$	290	0,19	2,6	1,4	-13,75
9	$Zr_{10}Si_{50}Sn_{40}$	280	0,25	3,6	1,5	-12,44
8	$Zr_{10}Si_{75}Sn_{15}$	390	0,30	3,4	1,7	-11,35
10	$Zr_{30}Si_{40}Sn_{30}$	250	0,16	2,5	1,1	-8,2
11	$Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$	205	0,20	3,8	0,9	-8,2
12	$Zr_{45}Si_{45}Sn_{10}$	225	0,13	2,2	1,1	-5,6
13	$Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$	370	0,29	3,2	1,4	-14,52
14	$Zr_{31}Si_{63}W_6$	350	0,27	7,2	1,5	-11,35

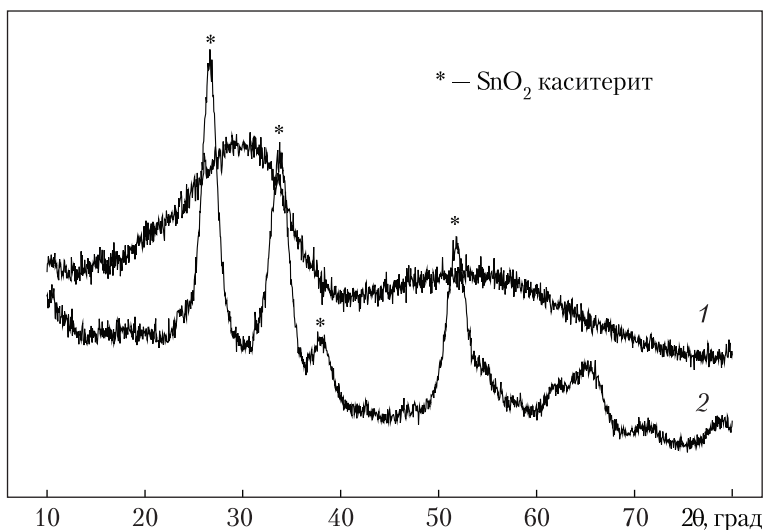


Рис. 2. Дифрактограми зразків $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ (1) та $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ (2)

Аналіз електронних спектрів дифузного відбиття зразків з вмістом Sn^{4+} до 25 % (ат.) вказує на присутність в їх оксидній матриці ізольованих іонів Sn^{4+} в тетраедричному (206 нм) та октаедричному $VI Sn^{4+}$ (220 нм) оточенні аніонами кисню (рис. 3, а). У спектрі зразка $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ спостерігається плече при 272 нм (див. рис. 3, а), тому очевидно, що подальше зростання вмісту олова спричиняє утворення окремої фази SnO_2 (каситерит) [6].

Розрахована з електронних спектрів ширина забороненої зони (E_g) знижується зі збільшенням вмісту олова в зразках (див. рис. 3, б). Як було показано в роботі [2], необхідним критерієм виникнення суперкислотності в WO_3/ZrO_2 зразках є утворення кластерів WO_3 оптимального розміру, для яких $E_g = 3,0 \div 3,2$ еВ. Таким критерієм для суперкислотних $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків може бути ширина забороненої зони в електронних спектрах в інтервалі $3,8 \div 4,3$ еВ. Як відомо, значення E_g для SnO_2 знаходиться на рівні 3,55 еВ [7], що є близьким до ширини забороненої зони зразка $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ з високим вмістом олова (див. рис. 3, б).

Наявність у структурі $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків ізольованих тетраедрично та октаедрично координованих іонів Sn^{4+} підтверджується спектрами ЯМР на ядрах ^{119}Sn . Так, у спектрі зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ спостерігається широкий сигнал, центрований в області $\delta \sim -650$ м. ч., що характерний для октаедрично координованого Sn^{4+} (рис. 4, а) [8], а плече в області $\delta \sim -570$ м. ч. для зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ вказує на наявність тетраедрично координованих $IV Sn^{4+}$ іонів [8, 9]. Відомо, що хімічні зсуви ^{119}Sn для SnO_2 (каситерит) різного походження центровані в області $\delta \sim -604$ м. ч. [6, 8]. Таким чином, як видно з рис. 4, а, в аморфній матриці $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ виявляється більше $VI Sn^{4+}$ катіонів, причому високопольовий зсув сигналу майже на 50 м. ч. вказує на підвищення електронної густини на ядрах ^{119}Sn порівняно з каситеритом.

У ^{29}Si ЯМР спектрі зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ спостерігається розширення та низькопольовий зсув на 9 м. ч. сигналу Q^4 (-98 м. ч.) порівняно з кремнеземом (-107 м. ч.) (див. рис. 4, б), що вказує на підвищення електронної густини на ядрах кремнію за рахунок відтягування її від іонів цирконію. Подібний зсув відмічено в ^{29}Si ЯМР спектрах алюмосилікатів [10].

Активність суперкислотного $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ оксиду тестували в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Відомо, що для утворення реакційноздатних катіонів ацилію з карбонових кислот або їх ангідридів потрібні сильні кислотні центри [1]. Реакції ацилювання відбуваються достатньо повільно, тому їх зазвичай вивчають у стаціонарних умовах, наприклад перемішують розчин ацилювального агента в толуолі над твердим катализатором в автоклавах [11]. В даній роботі проведено ацилювання толуолу оцтовим ангідридом у проточному реакторі зі стаціонарним шаром катализатора. Суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ катализатор забезпечує 45 %-ву конверсію ангідриду з практично 100 %-ю селективністю щодо *n*-метилацетофенону при 150 °С з тривалістю контакту 1,4 год. Слід зазначити, що подібний результат було одержано на менш кислотному Н-бета цеоліті в стаціонарних умовах з тривалістю реакції протягом 4 год при 150 °С та із співвідношенням толуол : АА = 20 : 1 [11]. Регенерація відпрацьованого $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ катализатора при 500 °С протягом 2 год дає змогу практично повністю відновити його активність.

Таким чином, синтезовано новий потріпний сильнокислотний $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14,52$) центрів при вмісті катіонів $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ % (ат.). Суперкислотність $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду обумовлена утворенням координаційно ненасичених іонів цирконію як сильних *L*-центрів. Показано, що $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ ефективно каталізує реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом при 150 °С в проточному реакторі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Hino M., Arata K. Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of $H_0 \leq -16,04$. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1980. **18**. P. 851–852. <https://doi.org/10.1039/C39800000851>
2. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia E. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *J. Phys. Chem. B.* 1999. **103**. P. 630–640. <https://doi.org/10.1021/jp983555d>
3. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Москва: Мир, 1993. 176 с.
4. Брей В.В. Суперкислоты на основе диоксида циркония. *Теорет. и эксперим. химия.* 2005. **41**, № 3. С. 156–165. <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0035-7>
5. Іншина О.І., Тельбіз Г.М., Брей В.В. Новий суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 10. С. 49–54. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.10.049>
6. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today.* 2018. **309**, № 1. P. 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009>
7. Roy S., Bakhmutsky K., Mahmoud E., Lobo R.F., Gorte R.J. Probing Lewis acid sites in Sn-Beta zeolite. *ACS Catal.* 2013. **3**. P. 573–580. <https://doi.org/10.1021/cs300599z>
8. Clayden N.J., Dobson Ch.M., Fern A. High-resolution solid-state tin-119 nuclear magnetic resonance spectroscopy of ternary tin oxides. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* 1989. **5**. P. 843–847. <https://doi.org/10.1039/DT9890000843>
9. Corma A., Nemeth L.T., Renz M., Valencia S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. *Nature.* 2001. **412**. P. 423–425. <https://doi.org/10.1038/35086546>
10. Fyfe C.A., Thomas J.M., Klinowski J., Gobbi G.C. Magic-angle-spinning NMR (MAS-NMR) spectroscopy and the structure of zeolites. *Angew. Chem.* 1983. **22**. P. 259–275. <https://doi.org/10.1002/anie.198302593>
11. Botella P., Corma A., Lopez-Nieto J.M., Valencia S., Jacquot R. Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeolites: influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst. *J. Catal.* 2000. **195**. P. 161–168. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2971>

Надійшло до редакції 18.07.2019

REFERENCES

- Hino, M. & Arata, K. (1980). Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of $H_0 \leq -16.04$. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 18, pp. 851-852. <https://doi.org/10.1039/C39800000851>
- Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L. & Iglesia, E. (1999). Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. J. Phys. Chem. B., 103, pp. 630-640. <https://doi.org/10.1021/jp983555d>
- Tanabe, K. (1993). Catalysts and catalytic processes. Moscow: Mir (in Russian).
- Brei, V. V. (2005). Superacids based on zirconium dioxide. Theor. Exp. Chem., 41, No. 3, pp. 165-175. <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0035-7>
- Inshina, E. I., Telbiz, G. M. & Brei, V. V. (2015). New superacid $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ oxide and its activity in oligomerisation of tetrahydrofuran. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr., No. 10, pp. 49-54 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.10.049>
- Manjunathan, P., Marakatti, V. S., Chandra, P., Kulal, A. B., Umbarkar, Sh. B., Ravishankar, R. & Shanbhag, G. V. (2018). Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. Catal. Today, 309, No. 1, pp. 61-76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009>
- Roy, S., Bakhmutsy, K., Mahmoud, E., Lobo, R. F. & Gorte, R. J. (2013). Probing lewis acid sites in Sn-beta zeolite. ACS Catal., 3, pp. 573-580. <https://doi.org/10.1021/cs300599z>
- Clayden, N. J., Dobson, Ch. M. & Fern, A. (1989). High-resolution solid-state tin-119 nuclear magnetic resonance spectroscopy of ternary tin oxides. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 5, pp. 843-847. <https://doi.org/10.1039/DT9890000843>
- Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M. & Valencia, S. (2001). Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations. Nature, 412, pp. 423-425. <https://doi.org/10.1038/35086546>
- Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J. & Gobbi, G. C. (1983). Magic-angle-spinning NMR (MAS-NMR) spectroscopy and the structure of zeolites. Angew. Chem., 22, pp. 259-275. <https://doi.org/10.1002/anie.198302593>
- Botella, P., Corma, A., Lopez-Nieto, J. M., Valencia, S. & Jacquot, R. (2000). Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeolites: influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst. J. Catal., 195, pp. 161-168. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2971>

Received 18.07.2019

С.В. Прудюс¹, Н.Л. Гес¹,
В.В. Трачевский², В.В. Брей¹

¹ Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, Київ

² Технічний центр НАН України, Київ

E-mail: svitprud@gmail.com

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО СУПЕРКИСЛОТНОГО $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ ОКСИДА

Золь-гель методом синтезовано суперкислотний трійний $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксид з різним атомним співвідношенням $Zr : Si : Sn$. Визначено концентраційне поле утворення суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, яке обмежується граничним вмістом катіонів $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$ % (ат.). Максимальна сила кислотних центрів ($H_0 = -14,52$) спостерігається в області $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ % (ат.). Згідно встановленому розподіленню кислотних центрів по їх силі, на поверхні $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ знаходяться 10 % суперкислотних центрів ($-14,52 \leq H_0 \leq -12,14$) і 40 % сильнокислотних центрів в інтервалі $-12,14 \leq H_0 \leq -8,2$ при загальній кислотності 1,5 ммоль/г. Зразки з вмістом $Sn \leq 25$ і $Zr \leq 45$ % (ат.) рентгеноаморфні. Показано, що при вмісті олова до 25 % (ат.), в структурі сумішного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду фіксуються тетраедричні і октаедричні координировані по кислюроду іони Sn^{4+} . Збільшення вмісту олова призводить до утворення фази SnO_2 . З електронних спектрів дифузійного відбиття зразків $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ розраховано гранична ширина забороненої зони в $3,8 \div 4,3$ еВ, що є критерієм для синтезу суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиду. Згідно даним аналізу ^{119}Sn і ^{29}Si MAS ЯМР

спектров $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, имеет место частичный сдвиг электронной плотности с атомов циркония на атомы кремния и олова, что обуславливает образование суперкислотных L -центров ($H_0 = -14,52$). Показано, что суперкислотный $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ катализатор эффективно катализирует ацилирование толуола уксусным ангидридом при $150^\circ C$ в проточном реакторе с 45 %-й конверсией ангидрида при практически 100 %-й селективности по n -метилацетофенону.

Ключевые слова: твердые суперкислоты, смешанные оксиды, диоксид олова, диоксид циркония, кислотность.

S.V. Prudius¹, N.L. Hes¹,
V.V. Trachevskiy², V.V. Brei¹

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv

² Technical Center of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: svitprud@gmail.com

SYNTHESIS AND RESEARCH OF NEW SUPERACID $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ OXIDE

The superacid ternary $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ oxide has been synthesized by the sol-gel method with different atomic ratios $Zr:Si:Sn$. It is determined that superacid sites are formed at the ion content: $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$ %. The highest strength of acid sites ($H_0 = -14.52$) is observed in the interval: $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ %. According to the acid sites strength distribution on $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ surface, there are 10 % of superacid sites ($-14.52 \leq H_0 \leq -12.14$) and 40 % of strongly acid sites with $-12.14 \leq H_0 \leq -8.2$ at the total acidity of 1.5 mmol/g. The total concentration of acid sites on $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ surface is 1.1–1.7 mmol/g. All samples are characterized by a highly developed surface (200–400 m^2/g) and an average pore diameter of ≈ 3 nm. Samples with $Sn \leq 25$ and $Zr \leq 45$ % have amorphous structure. It is shown that, at the tin content up to 25 % (at.), SnO_4 and SnO_6 species are observed in the structure of $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$. At increasing the tin content, the formation of SnO_2 is observed. From the electron diffuse reflectance spectra of $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ samples, the limiting band gap of 3.8–4.3 eV is calculated, that is a criterion of the synthesis of superacid $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$. According to the ^{119}Sn and ^{29}Si MAS NMR spectra of $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$, a partial shift of the electron density from zirconium atoms to silicon and tin atoms is observed that causes the formation of superacid Lewis sites ($H_0 = -14.52$). It is shown that superacid $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ catalyst efficiently catalyzes the acylation of toluene with acetic anhydride at $150^\circ C$ in a flow reactor with 45 % conversion of anhydride at 100 % selectivity towards n -methylacetophenone.

Keywords: solid superacids, mixed oxides, tin dioxide, zirconia, acidity.