

Синтез высококислотного $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на различных оксидных носителях

В.В. Брей, С.В. Прудюс, Д.В. Шистка, А.В. Мележик

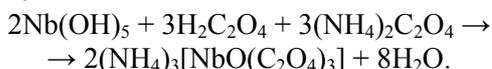
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

Синтезированы оксидные материалы с высококислотной фазой $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$, нанесенной на Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 . Образцы охарактеризованы методами рентгенофазного анализа, электронной и ^1H -ЯМР-спектроскопии. Показано, что полученные материалы проявляют активность в реакции крекинга кумола на уровне суперкислотного $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$, однако не катализируют реакции изомеризации *n*-гексана и бензолирования толуола.

Твердые сверхкислоты, в частности $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$, способны эффективно катализировать при умеренных температурах реакции изомеризации *n*- $\text{C}_4\text{--C}_6$ алканов и ацилирования ароматических углеводородов, в которых требуются сильнокислотные центры [1]. Недавно К. Arata и соавт. [2] был синтезирован смешанный оксид $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{W}:\text{Nb} = 7:1$), показавший более высокую активность в тестовых реакциях крекинга алкилбензолов по сравнению с $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$. Этот оксид был получен осаждением из раствора, содержащего метавольфрамат аммония и аммоний-ниобий оксалат, с последующим прокаливанием осадка при 400 °С. В этой работе представлены результаты синтеза $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ на различных оксидных подложках и изучения их активности в реакциях крекинга кумола, изомеризации *n*-гексана и ацилирования толуола бензангидридом.

Экспериментальная часть

Смешанный оксид $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ (7WNb) синтезировали из растворов, содержащих оксалатный комплекс ниобия и метавольфрамат аммония. Стехиометрию реагентов выбирали в соответствии с уравнением реакции:



В полученном растворе массовое содержание Nb_2O_5 составляло 0,032 г/мл, а WO_3 – 0,306 г/мл, что соответствует атомному соотношению $\text{W}:\text{Nb} = 7:1$, оптимальному в соответствии с данными работы [1]. Образцы высушивали при 90 °С, а затем прокаливали при 400 и 600 °С.

Оксидные носители были получены следующим образом. Гидроксид ниобия в виде влажной пасты готовили растворением металлического ниобия в концентрированной серной кислоте при нагревании с последующим гидролизом водой. Массовая доля Nb_2O_5 в пасте составила 5,4 %. Гидроксиды церия и циркония получали осаждением водным раствором аммиака из растворов нитрата церия(III) и оксихлорида циркония(IV) соответственно. Все полученные продукты

сушили при 120 °С, а затем прокаливали при различных температурах. Образцы мезопористого оксида алюминия были получены золь-гель методом, как описано в работе [3].

Образцы с нанесенной фазой $\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ получали методом пропитки оксидов определенным количеством раствора аммоний-ниобий-оксалата и аммоний метавольфрамата с последующей сушкой и термообработкой при 400 °С.

Удельные поверхности образцов измеряли стандартным методом низкотемпературной десорбции аргона.

Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении CuK_α линии анода с железным фильтром в отраженном пучке и фокусировкой по Брэггу–Брентано.

Режимы синтеза и активность нанесенного 7WNb в реакции крекинга кумола

№ образца	Подложка	$t_{\text{отжига}}$, °С	Кол-во 7WNb, мг/м ² носителя	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	t_{max} в реакции крекинга кумола, °С
1	Nb_2O_5	400	0,79	20	160
3	Nb_2O_5	500	1,98	8	120
4	Nb_2O_5	500	0,99	8	130
5	Nb_2O_5	600	1,19	8	115
6	CeO_2	500	0,08	130	175
7	CeO_2	600	0,26	36	125
8	ZrO_2	120	0,07	130	140
9	Al_2O_3	500	0,42	300	130
10	Al_2O_3	600	0,03	375	Не активен
11	Al_2O_3	600	0,33	375	140
12	$\text{ZrO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{ZrO}_2 = 95,4\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 4,6\%$)	500	0,52	50	140
13	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 90\%$, $\text{CeO}_2 = 10\%$)	600	1,35	93	140
14	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 90\%$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 10\%$)	600	1,88	67	150

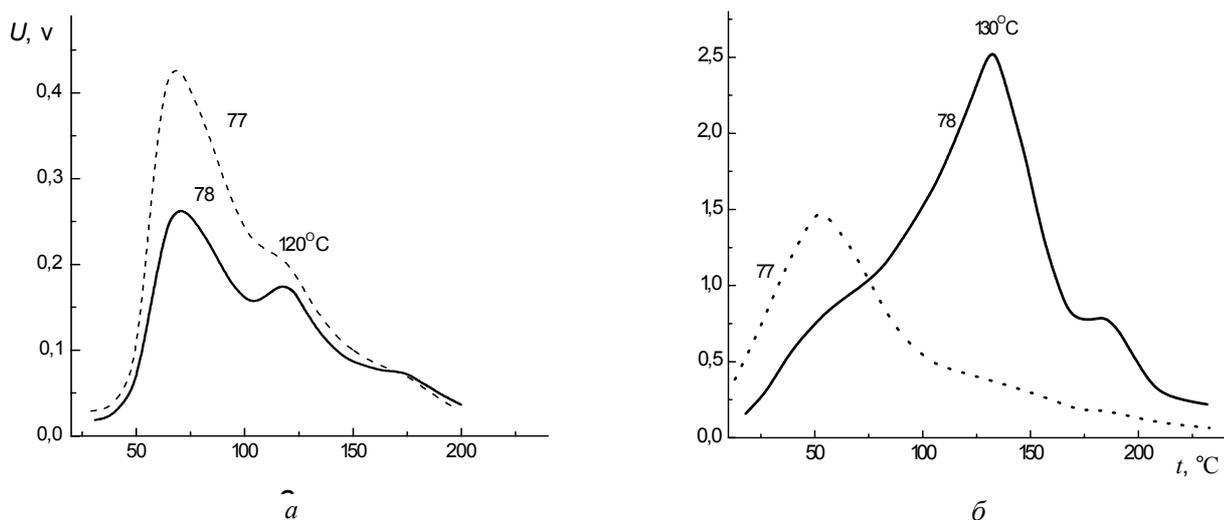


Рис. 1. ТПР-спектры образования бензола (78° а.е.м.) из кумола (77° а.е.м.), адсорбированного на образце 7WNb, прокаленном при 400 °С (а), и $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, кальцинированном при 750 °С (б)

Спектры отражения UV-Vis порошкообразных образцов регистрировали на спектрофотометре Specord M-40. Относительный коэффициент отражения R измеряли, используя MgO как эталон, $R = R_{\text{образца}}/R_{\text{MgO}}$, область поглощения составила 200–800 нм. Полученные данные рассчитывали по функции Кубелка–Мунка [4] для того, чтобы перевести спектр отражения $R_{\text{образца}}$ в эквивалентный адсорбционный спектр.

Спектры $^1\text{H-NMR}$ (400 МГц) образцов 7WNb с вращением под магическим углом записывали на спектрометре Bruker Avance 400.

Каталитическую активность синтезированных образцов оценивали в реакции гидроизомеризации *n*-гексана и в тестовой реакции крекинга кумола в режиме термопрограммированной реакции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов реакции [5].

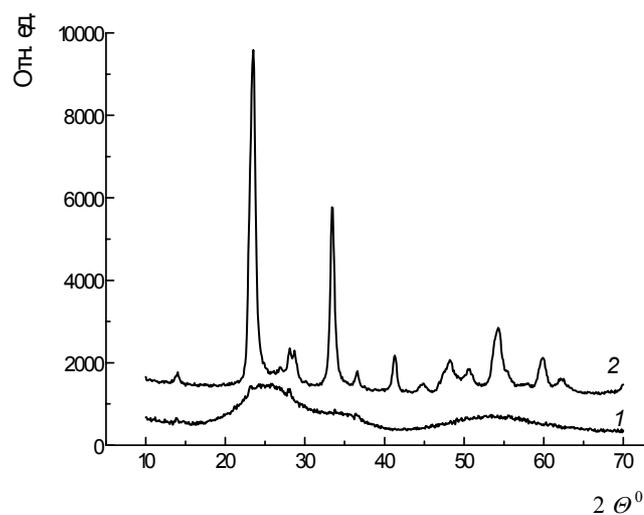


Рис. 2. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) образца 7WNb, кальцинированного при 400 °С (1) и 600 °С (2)

Результаты исследований и их обсуждение

Как показывают ТПР-спектры образования бензола (рис. 1), синтезированный оксид 7WNb проявляет активность, сравнимую с суперкислотным $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, в реакции деалкилирования кумола. Пик выделения бензола на 7WNb наблюдали при 120 °С, а для $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ – при 130 °С.

При нанесении 7WNb на различные оксидные подложки были получены образцы, как правило, уступающие по активности в этой реакции чистому 7WNb (таблица). Температура максимальной скорости образования бензола изменялась в пределах 115–175 °С. Активность образцов зависит от температуры предварительной термообработки оксида-носителя, т.е. его удельной поверхности и содержания структурных гидроксильных групп, и количества нанесенного 7WNb (таблица). Высокоактивными ($t_{\text{max}} \leq 130$ °С) являются образцы, в которых содержание 7WNb превышает 0,25 мг/м², что, очевидно, достаточно для формирования фазы нанесенного оксида.

После прокаливании при 400 °С синтезированный оксид 7WNb является рентгеноаморфным. Однако для образцов, прокаленных при 600 °С, на дифрактограмме наблюдали пики, положения которых близки к табличным данным [6] для кубического WO_3 и соединения HNbWO_6 (рис. 2). Следует отметить, что положения максимумов на дифрактограммах этих соединений очень близки. Наблюдаемые для полученного 7WNb пики ближе к данным для HNbWO_6 и немного отличаются от пиков для WO_3 . Таким образом, можно предположить, что при прокаливании 7WNb при 600 °С происходит кристаллизация кубической фазы WO_3 и соединения $\text{HNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с трирутильной структурой [7].

На дифрактограммах прокаленных при 400 °С образцов с нанесенным 7WNb наблюдали пики, характерные для фаз кубического CeO_2 , тетрагонального

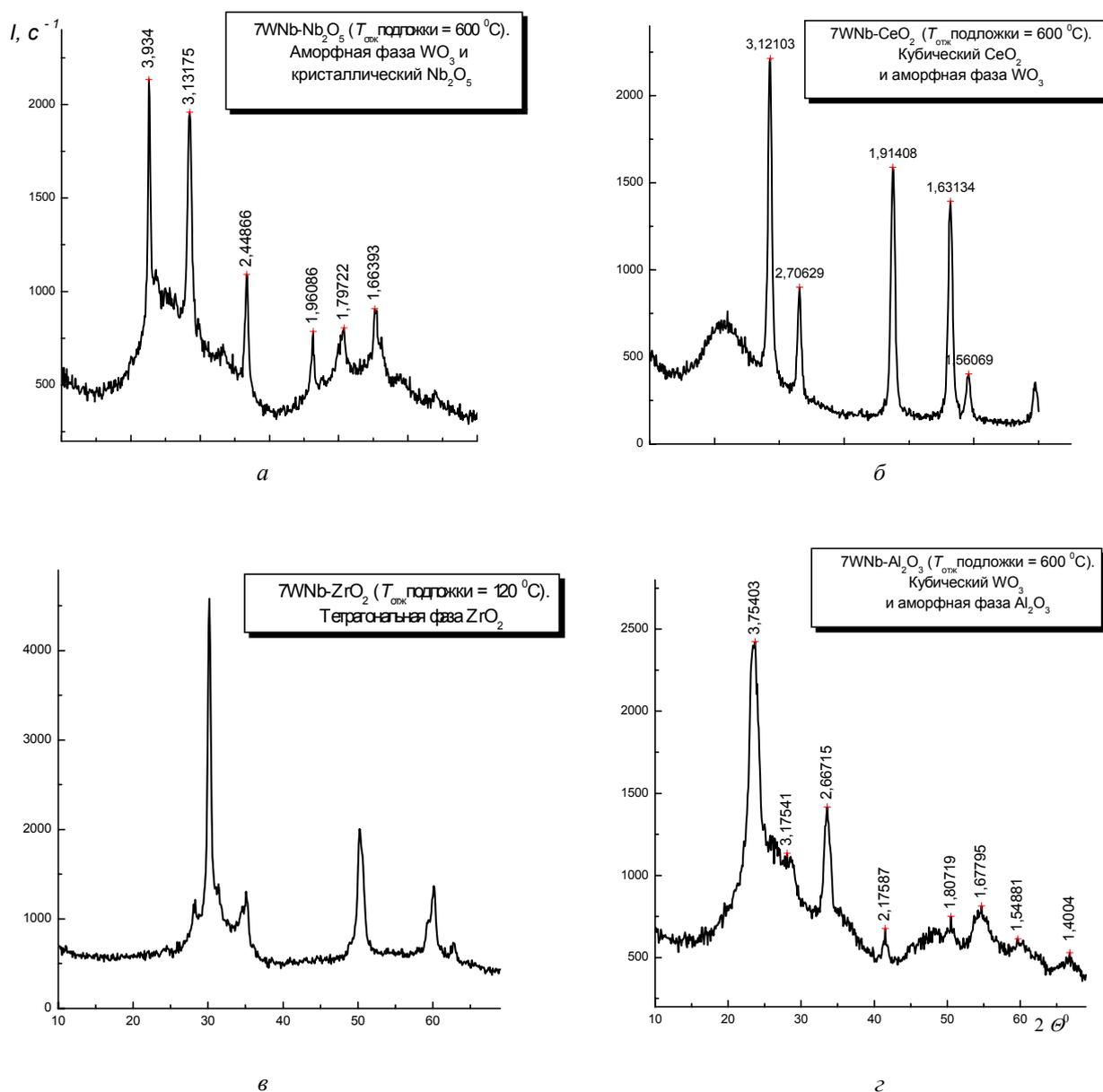


Рис. 3. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) образцов 7WNb-Nb₂O₅ (а), 7WNb-CeO₂ (б), 7WNb-ZrO₂ (в) и 7WNb-Al₂O₃ (г)

ZrO₂ ($2\theta = 30,2^\circ$) и кристаллического Nb₂O₅ соответственно (рис. 3). Также для образцов 7WNb-Nb₂O₅ и 7WNb-CeO₂ отмечено широкое гало с максимумом при углах 20–25°. Для образца 7WNb-CeO₂ этот максимум ($2\theta = 21^\circ$) значительно сдвинут относительно максимума при 25° на дифрактограмме индивидуального оксида 7WNb. Это может свидетельствовать об образовании смешанного Ce-Nb-W-оксида. Для образца 7WNb-ZrO₂ галло в области 20–25° не наблюдали. При использовании в качестве носителя мезопористого оксида алюминия на дифрактограмме 7WNb-Al₂O₃ наблюдаются широкие полосы аморфной фазы Al₂O₃ и рефлексы кубической фазы WO₃ (рис. 3).

Известно, каталитически активные образцы WO₃-

ZrO₂ характеризуются шириной запрещенной зоны для поверхностных вольфраматных кластеров в пределах $E_0 = 3,0 - 3,2$ эВ (для индивидуальных ZrO₂ и WO₃ $E_0 = 5,6$ и $2,6$ эВ соответственно) [4].

Полученные спектры диффузного рассеяния синтезированных образцов 7WNb показывают, что они характеризуются значениями E_0 , близкими к ширине запрещенной зоны кубического WO₃ (рис. 4). Так, для образцов 7WNb, 7WNb-Nb₂O₅, 7WNb-CeO₂, 7WNb-ZrO₂ и 7WNb-Al₂O₃ $E_0 = 1,85; 2,8; 2,3; 2,8$ и $2,4$ эВ, соответственно.

В ¹H-ЯМР-спектре 7WNb зарегистрирован сигнал при 7,4 м. д. (рис. 5), что характерно для сильных кислот (7,8 м. д. для WO₃-ZrO₂). В-центры на поверхно-

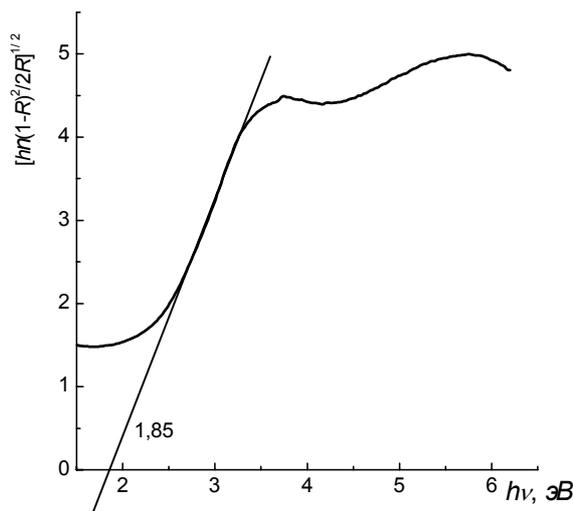


Рис. 4. UV-Vis спектры диффузного отражения образца 7WNb, прокаленного при 400 °С

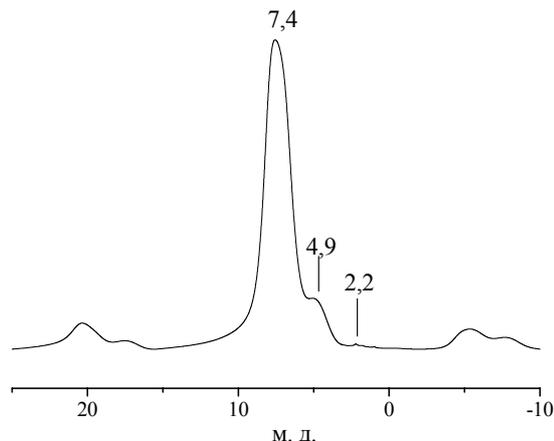


Рис. 5. Спектр ^1H -ЯМР образца 7WNb, прокаленного при 400 °С

сти 7WNb могут возникать в случае изоморфного замещения ионов W^{6+} на Nb^{5+} в решетке WO_3 , по аналогии, как ионы Al^{3+} замещают Si^{4+} в структуре цеолитов [1].

Тестирование полученных образцов 7WNb в реакциях изомеризации *n*-гексана и ацилирования толуола бензангидридом показало, что они являются практически инертными в этих процессах, в отличие от $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$.

1. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.

2. Hino M., Kurashige M., Arata K., *Catalysis Communications*, 2004 (5), 107.

3. Жуков Г.И., Лебода Р., Скубішевська-Земба Я. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2005 (13), 2.

4. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D. и др., *J. Phys. Chem.: B.*, 1999, (103), 630.

5. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V. и др., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, (143), 387.

6. Bhat S.V., Binesh N., Bhat V., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, (231), 487.

7. Binesh N., Bhat V., Bhat S.V., *Solid State Ionics*, 1996, (86–88), 609.

Надійшла до редакції 22.09.2006 р.

Синтез високоокислотного $14\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ на різних оксидних носіях

В.В. Брей, С.В. Прудіус, Д.В. Шистка, А.В. Мележик

Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13

Синтезовано оксидні матеріали з високоокислою фазою $14\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, нанесеною на Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 . Зразки охарактеризовано методами рентгенофазного аналізу, електронної та ^1H ЯМР спектроскопії. Показано, що отримані матеріали виявляють активність в реакції крекінгу кумолу на рівні суперкислотного $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, однак не каталізують реакції ізомеризації *n*-гексану і бензолування толуолу.

Synthesis of high acid $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ on different oxide carriers

V.V. Brei, S.V. Prudius, D.V. Shistka, A.V. Melezhhik

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

The oxide materials with high-acidic $14\text{WO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ phase, applied to Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , have been synthesized. Samples have been studied using X-ray phase analysis, electronic and ^1H NMR spectroscopy techniques. It has been shown that the synthesized oxides exhibit activity in the reaction of cumene cracking as well as superacid $\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$. However, these materials do not catalyze the reactions of *n*-hexane isomerization and benzol
ion of toluene.

Пропонуться до впровадження

Нова технологія одержання ізопропілового спирту – високоефективного розчинника та екстрагента, замітника етилового спирту в ряді випадків - шляхом гідратації пропену на полімерних протонопровідних мембранних каталізаторах за температури 150–160 °С та тиску 2,0 МПа. Селективність процесу за ізопропіловим спиртом становить 100%, продуктивність каталізатора сягає 90 мг_{спирту}/(мг·екв._{кат.}·год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95

Нова технологія одержання низькомолекулярних симетричних етерів (диметилловий, діетилловий, діізопропіловий, діізобутиловий), що можуть використовуватися у складі синтетичних моторних палив, а також як розчинники та екстрагенти, шляхом дегідратації відповідних спиртів на полімерних протонопровідних мембранних каталізаторах за температури 120 – 140 °С та тиску 1,6 МПа. Селективність процесу становить 80 – 88%, продуктивність каталізатора – 40–80 мг_{етеру}/(мг·екв._{кат.} год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95