



УДК 544.47

О. І. Іньшина, Г. М. Тельбіз,
член-кореспондент НАН України В. В. Брей

Новий суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану

Золь-гель методом синтезовано висококислотний змішаний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид. Знайдено, що концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14,52$) центрів обмежується вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$ (ат.). Згідно із ІЧ-спектрами адсорбованих піридину та дейтерованого ацетонітрилу, на поверхні $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ присутні кислотні L- та B-центри. Суперкислотність $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ пов'язана з утворенням координаційно-ненасичених іонів цирконію як сильних центрів Льюїса. Показано, що $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ефективно каталізує олігомеризацію тетрагідрофурану в присутності оцтового ангідриду з 68% виходом ацетату політетраметиленоксида ($M_n = 510$) при $40^\circ C$.

Ключові слова: тверді суперкислоти, змішані оксиди, діоксид цирконію, полімеризація тетрагідрофурану.

Тверді суперкислоти постійно привертають увагу дослідників завдяки їх здатності ефективно каталізувати реакції з переносом протону за помірних температур. До таких практично важливих реакцій, зокрема, відносяться ізомеризація лінійних алканів C_{4-6} , ацилювання та нітрування ароматичних сполук [1–4]. Серед відомих стабільних суперкислот найбільша увага останнім часом приділялась дослідженню сульфатованого діоксиду цирконію [3] та вольфраматвмісного ZrO_2 [4]. Однак за останні 20 років практично не знайдено нових стійких сильнокислотних матеріалів. У процесі синтезу та дослідження відомого кислотного ZrO_2-SiO_2 оксиду [5, 6] нами було встановлено, що допування цієї системи іонами алюмінію призводить до утворення суперкислотних центрів, які характеризуються значеннями функції Гаммета $H_0 \geq -14,52$.

У цьому повідомленні наведено результати щодо синтезу змішаного суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду та його активності в реакції олігомеризації тетрагідрофурану.

Експериментальна частина. Серію змішаних $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ($ZrSiAl$) оксидів з різним атомним співвідношенням $Zr : Si : Al$ синтезували золь-гель методом. Як вихідні речовини використовували оксинітрат цирконію ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$), тетраетоксисилан (ТЕОС) та нітрат алюмінію ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Розраховану кількість оксинітрату цирконію та нітрату алюмінію розчиняли в дистильованій воді. Водний розчин олігомерів кремніє-

вих кислот отримували гідролізом ТЕОС у водно-спиртовому розчині з мольним відношенням $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/n_{\text{ТЕОС}} = 0,7$ та $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{ТЕОС}} = 65$ у присутності азотної кислоти. Після змішування двох розчинів додавали триразовий надлишок карбаміду при постійному перемішуванні. Потім отримані золі залишали для старіння на 2 доби при 93 °С. Утворені гелі промивали водою, висушували (120 °С) та кальцинували 2 год при 750 °С.

Для визначення загальної концентрації кислотних центрів застосовували метод зворотного титрування *n*-бутиламіну [1] в розчині циклогексану в присутності бромтимолового синього. Силу кислотних центрів оцінювали за стандартною методикою [1] із використанням 0,1% розчинів таких індикаторів: *n*-нітротолуол ($pK_{\text{BH}^+} = -11,35$), 1-хлор-3-нітробензол ($pK_{\text{BH}^+} = -13,16$), 1,2-динітротолуол ($pK_{\text{BH}^+} = -13,75$), 1-фтор-2,4-динітробензол ($pK_{\text{BH}^+} = -14,52$) – у циклогексані.

Ізотерми адсорбції–десорбції азоту на синтезованих зразках отримано на аналізаторі Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer. ІЧ-спектри адсорбованого піридину та дейтероацетонітрилу реєстрували на спектрофотометрі Specord IR-75, як описано в статті [6].

Олігомеризацію тетрагідрофурану (ТГФ) у присутності оцтового ангідриду (ОА) (ТГФ/ОА = 8 моль) проводили в скляному проточному реакторі при 40 °С, згідно з методикою, описаною у статті [7]. Каталізаторами слугували суперкислотний $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ та сильнокислотний $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ оксид, синтезований за методикою [8]. Молекулярні маси утворених олігомерів визначали за допомогою рідинного хроматографа Waters з рефрактометричним детектором Waters 2414 та колонкою Waters Styragel HR3 при 40 °С. Як елюент використовували ТГФ.

Результати та їхнє обговорення. Для побудови діаграми “склад $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ оксиду – сила кислотних центрів” було синтезовано 56 зразків з різним співвідношенням $\text{Zr}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$, де x, y, z – атомне співвідношення катіонів, виражене у відсотках (рис. 1). Склад, текстурні характеристики та загальну кислотність деяких граничних зразків, які досліджували детальніше, наведено в табл. 1. Зразки з вмістом цирконію та алюмінію до 40% (ат.), характеризуються високорозвиненою поверхнею (300–400 м²/г), середнім діаметром пор ≈ 4 нм та концентрацією кислотних центрів на рівні 1,0–1,6 ммоль/г (див. табл. 1). Концен-

Таблиця 1. Склад, текстурні та кислотні характеристики $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ зразків

Позначення зразка на конц. полі	Зразок	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{сер}}, \text{ нм}$	[НВ], ммоль/г	$H_{0\text{max}}$
6	$\text{Zr}_{24}\text{Si}_{72}\text{Al}_4$	360	0,32	3,6	1,3	-13,16
9	$\text{Zr}_{23}\text{Si}_{70}\text{Al}_7$	345	0,33	3,9	1,3	-14,52
11	$\text{Zr}_{17}\text{Si}_{67}\text{Al}_{17}$	400	0,42	4,2	1,3	-14,52
12	$\text{Zr}_{22}\text{Si}_{67}\text{Al}_{11}$	360	0,37	4,2	1,3	-14,52
17	$\text{Zr}_{10}\text{Si}_{60}\text{Al}_{30}$	—	—	—	0,9	-13,16
18	$\text{Zr}_{15}\text{Si}_{60}\text{Al}_{25}$	305	0,19	2,6	1,1	-13,75
25	$\text{Zr}_{33}\text{Si}_{56}\text{Al}_{11}$	335	0,29	3,4	1,3	-13,75
27	$\text{Zr}_{38}\text{Si}_{54}\text{Al}_8$	—	—	—	1,1	-14,52
28	$\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$	370	0,29	3,2	1,6	-14,52
33	$\text{Zr}_{42}\text{Si}_{50}\text{Al}_8$	—	—	—	0,9	-13,16
37	$\text{Zr}_{45}\text{Si}_{45}\text{Al}_9$	—	—	—	0,9	-13,16
45	$\text{Zr}_{15}\text{Si}_{30}\text{Al}_{55}$	340	0,25	3,0	1,1	-13,75
55	$\text{Zr}_{60}\text{Si}_{10}\text{Al}_{30}$	90	0,20	8,8	—	-13,16
—	$\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2^*$	270	0,17	1,4	1,1	-11,35

*W : Zr : Si = 0,2 : 1 : 2 (ат.).

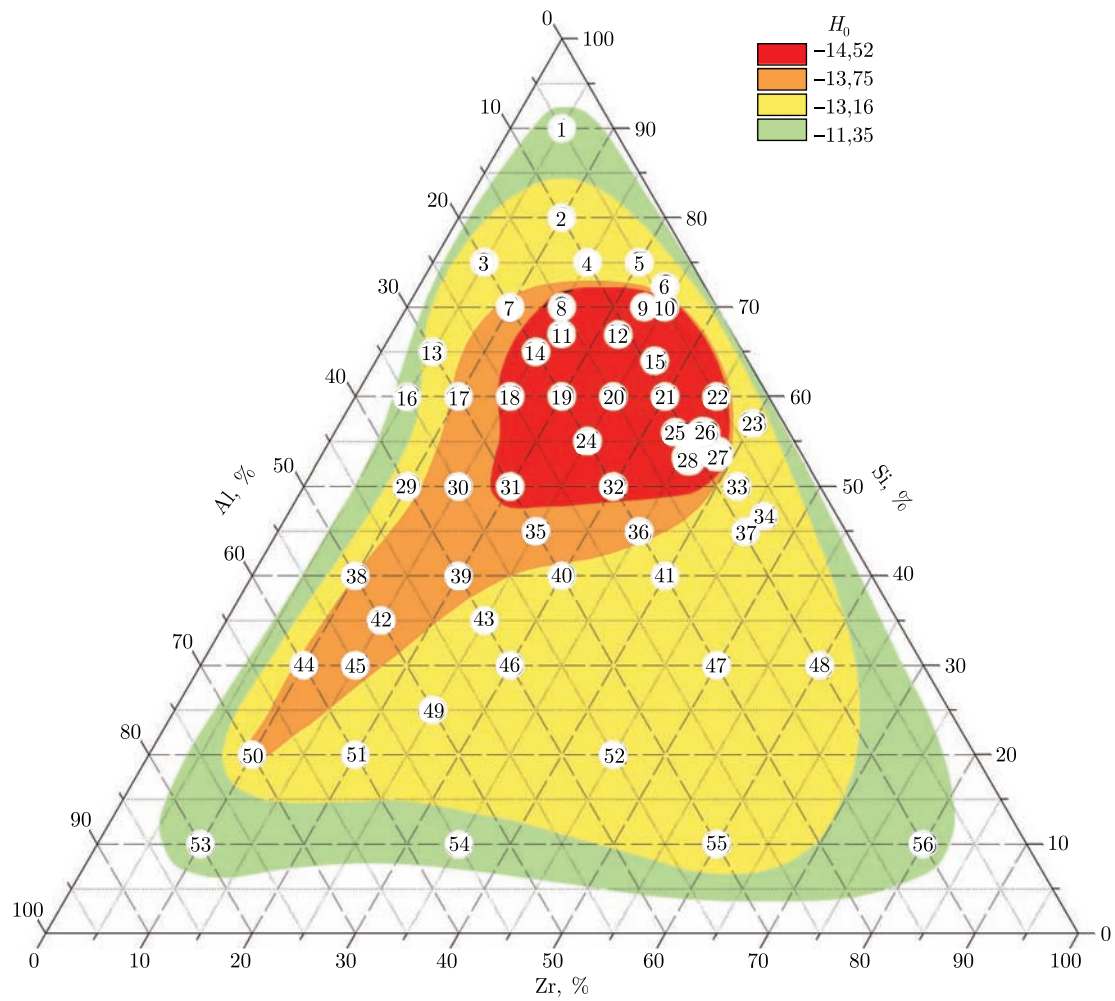


Рис. 1. Вплив складу $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ зразків на силу їх кислотних центрів

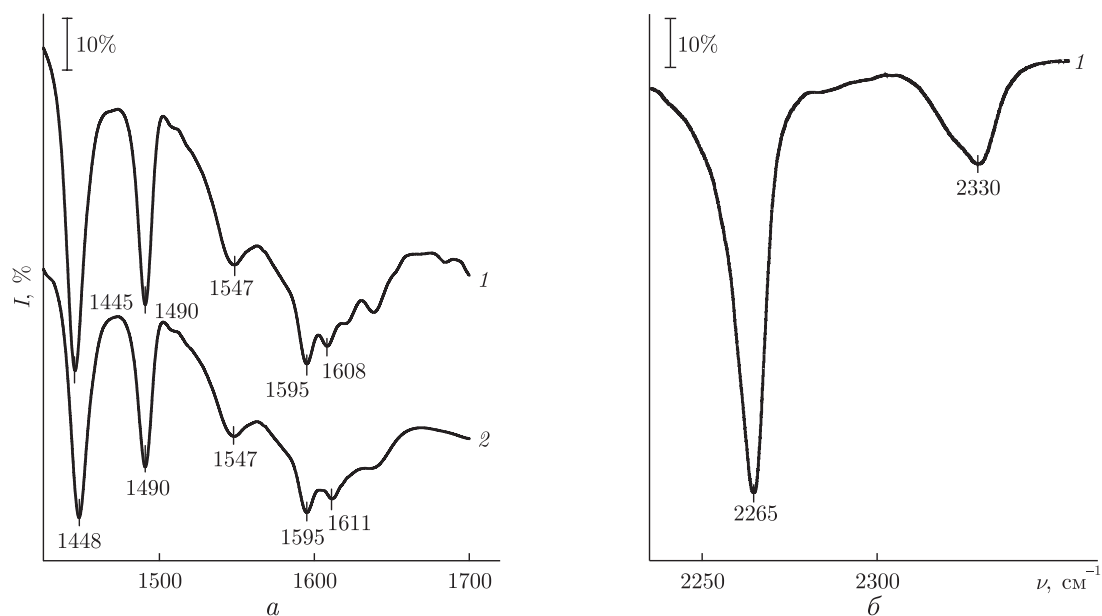


Рис. 2. ІЧ-спектри піридину (а) та дейтерованого ацетонітрилу (б), адсорбованих на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$, після вакуумування зразка при $150\text{ }^{\circ}C$ (1) й $300\text{ }^{\circ}C$ (2)

традиційне поле синтезу суперкислотних $ZrSiAl$ зразків з $H_0 = -13,75$ обмежується граничним вмістом катіонів $8 \leq Zr^{4+} \leq 40$, $42 \leq Si^{4+} \leq 73$, $3 \leq Al^{3+} \leq 35\%$ (ат.), з вузьким шлейфом уздовж співвідношення $Si/Zr \approx 2$ у бік збільшення вмісту Al^{3+} до 70% (див. рис. 1). Найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14,52$) спостерігається в діапазоні $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31\%$ (ат.). Максимальну концентрацію кислотних центрів $1,6$ ммоль/г зафіксовано на поверхні зразка $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$.

Відомо [5, 6], що в змішаному оксиді ZrO_2-SiO_2 максимальна кислотність ($H_0 = -11,35$) досягається при співвідношенні катіонів $Si^{4+}/Zr^{4+} = 2$, і при зміні складу в будь-який бік спостерігається різке зниження сили кислотних центрів. У системі $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ми спостерігаємо досить широке концентраційне поле існування суперкислотних зразків (див. рис. 1), а концентраційний шлейф уздовж співвідношення $Si/Zr \approx 2$ вказує на подібний характер утворення кислотних центрів у цих двох змішаних оксидах.

Аналіз ІЧ-спектрів піридину та дейтероацетонітрилу, адсорбованих на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ (рис. 2), вказує на присутність як бренстедівських, так і льюїсівських кислотних центрів на поверхні суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$. В ІЧ-спектрах адсорбованого піридину після вакуумування зразка при $300\text{ }^{\circ}C$ залишаються смуги поглинання як RuH^+ при 1547 й 1595 cm^{-1} , так і координаційно зв'язаного піридину при 1445 й 1608 cm^{-1} (див. рис. 2, а). В ІЧ-спектрі адсорбованого дейтероацетонітрилу спостерігається смуга поглинання при 2330 cm^{-1} (рис. 2, б), яка відповідає адсорбції CD_3CN на сильних L -центрах [9].

Утворення кислотних центрів у бінарному ZrO_2-SiO_2 оксиді пов'язано з різним координаційним станом іонів $VIII Zr^{4+}$ й $IV Si^{4+}$ у матриці змішаного оксиду і пояснюється правилом Танабе [1]. Очевидно, в потрібному $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиді утворення місткових груп $\equiv Zr-O(H)-Si \equiv$ й $\equiv Al-O(H)-Si \equiv$, як B -центрів, теж може базуватись на цьому правилі, оскільки базовим оксидом є кремнезем. Сильні L -центри з $H_0 = -14,52$, які спостерігаються на поверхні $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (див. табл. 1 та рис. 2, б), слід віднести до

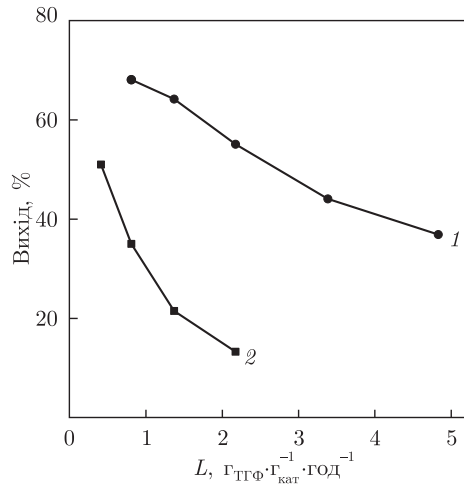


Рис. 3. Вихід ацетату політетраметиленоксида на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ (1) та WO_3/ZrO_2-SiO_2 (2) при різних навантаженнях на каталізатор ($40\text{ }^\circ\text{C}$)

координаційно-ненасичених іонів цирконію на поверхні цього оксиду. За даними рентгенофотоелектронної спектроскопії [10], у цирконі $ZrSiO_4$ спостерігається підвищення енергії зв'язку $Zr\ 3d$ -електронів і зниження енергії $Si\ 2p$ -електронів у порівнянні з індивідуальними ZrO_2 й SiO_2 , що свідчить про частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію.

Активність суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду тестували в реакції олігомеризації тетрагідрофурану, яка каталізується сильними кислотами. Сильнокислотні центри необхідні для протонування молекул оцтового ангідриду ($pK_{BH}^+ = -11,0$) з утворенням катіонів ацилію, що ініціюють катіонну полімеризацію ТГФ [7, 11].

Отримані результати показують, що суперкислотний $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ каталізатор забезпечує при $40\text{ }^\circ\text{C}$ значно вищий вихід олігомерів порівняно з WO_3/ZrO_2-SiO_2 оксидом (рис. 3). Так, при масовій швидкості подачі $1,4\text{ гТГФ} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ вихід ацетату політетраметиленоксида (ПТМА) становив 65% за масою, що втричі вище, ніж на WO_3/ZrO_2-SiO_2 (22%). При цьому утворюються макромолекули із прийнятною для практичного застосування середньочисловою молекулярною масою (M_n) 500–750 і полідисперсністю $M_w/M_n = 1,7$. Також слід зазначити, що $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ витримує значно вищі навантаження на каталізатор і його продуктивність досягає $1,2\text{ гПТМА} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ при 55% конверсії ТГФ (див. рис. 3).

Більш високу активність $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ оксиду порівняно з WO_3/ZrO_2-SiO_2 можна пояснити його більшою кислотністю, тобто силою і вмістом кислотних центрів, а також більш розвиненою поверхнею (див. табл. 1).

Таким чином, синтезовано новий сильнокислотний змішаний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14,52$) центрів з вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31\%$ (ат.). Суперкислотність $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ може бути зумовлена утворенням координаційно-ненасичених іонів цирконію як сильних L -центрів. Показано, що $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ефективно каталізує олігомеризацію ТГФ з 68%-м виходом ПТМА ($M_n = 510$) при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Цитована література

1. *Танабе К.* Катализаторы и каталитические процессы. – Москва.: Мир, 1993. – 176 с.

2. *Corma A.* Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions // *Chem. Rev.* – 1995. – **95**, No 3. – P. 559–614.
3. *Иванов А. В., Кустов Л. М.* Свойства поверхностных кислотных центров ZrO_2 и систем на основе SO_4/ZrO_2 по данным ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения: адсорбция ацетонитрила // *Изв. АН Сер. Химия.* – 2000. – **49**, № 1. – С. 38–44.
4. *Брей В. В.* Суперкислоты на основе диоксида циркония // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2005. – **41**, № 3. – С. 133–142.
5. *Bosman H. J. M., Kruissink E. C., van der Spoel., van den Brink F.* Characterization of the acid strength of ZrO_2-SiO_2 mixed oxide // *J. Catal.* – 1994. – **148**. – P. 660–672.
6. *Inshina E. I., Shistka D. V., Telbiz G. M., Brei V. V.* Hammett function values for mixed ZrO_2-SiO_2 oxide at elevated temperatures // *Chem. Phys. Technol. Surf.* – 2012. – **3**, No 4. – P. 395–400.
7. *Брей В. В., Бодюл Н. С., Дордий Н. К.* Полимеризация тетрагидрофурана на суперкислотном WO_3/ZrO_2 // *Катализ и нефтехимия.* – 2008. – **16**. – С. 17–19.
8. *Prudius S. V., Melezhyk O. V., Brei V. V.* Synthesis and study of mesoporous $WO_3-ZrO_2-SiO_2$ solid acid // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2010. – **175**. – P. 233–236.
9. *Pelmenschikov A. G., van Santen R. A., Janchen J., Meijer E.* Acetonitrile- D_3 as a probe of Lewis and Brønsted acidity of zeolites // *J. Phys. Chem.* – 1993. – **97**, No 42. – P. 11071–11074.
10. *Guittet M. J., Crocombette J. P., Gautier-Soyer M.* Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects // *Phys. Rev. B.* – 2001. – **63**. – P. 125117.
11. *Setoyama T., Kobayashi M., Kabata Y., Kawai T., Nakanishi A.* New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid // *Catal. Today.* – 2002. – **73**, No 1. – P. 29–37.

References

1. *Tanabe K.* Catalysts and Catalytic Processes, Moscow: Mir, 1993 (in Russian).
2. *Corma A.*, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, No 3: 559–614.
3. *Ivanov A. V., Kustov L. M.*, *Rus. Chem. Bull.*, 2000, **49**, No 1: 39–45.
4. *Brei V. V.*, *Theor. Exp. Chem.*, 2005, **41**, No 3: 165–175 (in Russian).
5. *Bosman H. J. M., Kruissink E. C., van der Spoel., van den Brink F.*, *J. Catal.*, 1994, **148**: 660–672.
6. *Inshina E. I., Shistka D. V., Telbiz G. M., Brei V. V.*, *Chem. Phys. Technol. Surf.*, 2012, **3**, No 4: 395–400.
7. *Brei V. V., Bodul N. S., Dordij N. K.*, *Catal. and Petrochem.*, 2008, **16**: 14–15 (in Russian).
8. *Prudius S. V., Melezhyk O. V., Brei V. V.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2010, **175**: 233–236.
9. *Pelmenschikov A. G., van Santen R. A., Janchen J., Meijer E.*, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, No 42: 11071–11074.
10. *Guittet M. J., Crocombette J. P., Gautier-Soyer M.*, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**: 125117.
11. *Setoyama T., Kobayashi M., Kabata Y., Kawai T., Nakanishi A.*, *Catal. Today*, 2002, **73**, No 1: 29–37.

*Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 09.06.2015

Е. И. Иньшина, Г. М. Тельбиз, член-корреспондент НАН Украины В. В. Брей

Новый суперкислотный $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид и его активность в олигомеризации тетрагидрофурана

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев

Золь-гель методом синтезирован сильнокислотный смешанный $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид. Найдено, что концентрационное поле образования суперкислотных ($H_0 = -14,52$) центров ограничивается содержанием катионов $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31\%$ (ат.). Согласно ИК-спектрам адсорбированных пиридина и дейтерированного ацетонитрила, на поверхности $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ присутствуют кислотные L- и B-центры. Суперкислотность $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ связана с образованием координационно-ненасыщенных ионов циркония как сильных центров Льюиса. Показано, что $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ эффективно катализирует олигомеризацию тетрагидрофурана в присутствии уксусного ангидрида с 68% выходом ацетата политетраметиленоксида ($M_n = 510$) при $40^\circ C$.

Ключевые слова: твердые суперкислоты, смешанные оксиды, диоксид циркония, полимеризация тетрагидрофурана.

E. I. Inshina, G. M. Telbiz, Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Brei

New superacid $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ oxide and its activity in the oligomerization of tetrahydrofuran

Institute of Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kiev

L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

Strong acidic mixed $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ oxide has been synthesized by the sol-gel method. It was found that superacid ($H_0 = -14.52$) sites are formed at the following ion content: $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31\%$ (at.). According to the IR spectra of adsorbed pyridine and deuterated acetonitrile, the L- and B-sites are on the surface of $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$. The generation of superacidity in the $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ matrix could be explained by the formation of coordination-unsaturated Zr^{4+} ions as strong Lewis acid sites. It was shown that $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ efficiently catalyzes the oligomerization of tetrahydrofuran in the presence of acetic anhydride with 68% yield of polytetramethyleneoxide acetate ($M_n = 510$) at $40^\circ C$.

Keywords: solid superacid, mixed oxides, zirconia, polymerization of tetrahydrofuran.