

УДК 541.128.13:542.952.1:547.313.4:546.831.226

## ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ $WO_x-ZrO_2$ ИЗ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2016 г. П. Н. Кузнецов, А. В. Казбанова, Л. И. Кузнецова, О. Ю. Фетисова

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск*

*E-mail: kuzpn@icct.ru*

Поступила в редакцию 10.07.2015 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа исследован процесс формирования катализаторов изомеризации на основе диоксида циркония в ходе термических превращений гидроксида, модифицированного различным количеством вольфраматных групп. Сформулирован механизм формирования вольфрамированного диоксида циркония из гидроксидного предшественника.

**Ключевые слова:** анион-модифицированный гидроксид циркония; вольфрамированный диоксид циркония; модификации диоксида циркония; кислотные катализаторы.

**DOI:** 10.7868/S0028242116040092

Твердые кислотные системы на основе анион-модифицированного диоксида циркония способны эффективно катализировать при умеренных температурах важный для нефтепереработки процесс изомеризации алканов [1–9]. Получаемые разветвленные изомеры используются в качестве экологически безопасных высокооктановых компонентов моторного топлива. В процессе изомеризации пентан-гексановых фракций нашли применение платинированные катализаторы нового поколения на основе сульфатированного диоксида циркония. В последние годы они получают все большее распространение, в том числе в России [10–12]. Для изомеризации длинноцепных алканов и бензиновых фракций с повышенным содержанием бензола значительный интерес представляют каталитические системы на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами [3, 5, 7, 9, 13–16]. Каталитически активная форма анион-модифицированных катализаторов представлена нанодисперсным диоксидом циркония тетрагональной модификации, содержащим на поверхности сульфатные или вольфраматные группы, которые при взаимодействии с поверхностными группами оксидной матрицы образуют брэнстедовские и льюисовские кислотные центры [6, 7, 9, 12, 17].

Катализаторы на основе вольфрамированного диоксида циркония получают пропиткой аморфного гидроксида циркония водным раствором, содержащим вольфрамат-анионы, или соосаждением из водных растворов хлористого цирконила и метавольфрамата аммония. Каталитически ак-

тивная оксидная форма образуется в процессе термической обработки анион-модифицированного гидроксидного предшественника. Установлено [3, 4, 12, 16], что каталитические свойства зависят от температуры прокаливания, концентрации вольфрамат-анионов, способа их введения и других условий приготовления. Однако закономерности влияния условий приготовления на физико-химические свойства катализаторов и природу факторов, определяющих каталитические свойства, не установлены.

Цель работы – исследование процесса формирования катализаторов на основе диоксида циркония в ходе термических превращений гидроксида, модифицированного различным количеством вольфраматных групп.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление вольфрамированного диоксида циркония осуществляли путем прокаливания высушенного гидроксида циркония  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ , модифицированного вольфрамат-анионами. Введение анионов осуществляли двумя способами [18]: пропиткой предварительно приготовленного гидроксида циркония раствором метавольфрамата аммония  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  (Fluka, >85%  $WO_3$ ) либо внесением метавольфрамата на стадии осаждения гидроксида циркония. Платинирование катализаторов (0.5%) осуществляли путем пропитки вольфрамированного диоксида циркония раствором платинахлористоводородной кислоты.

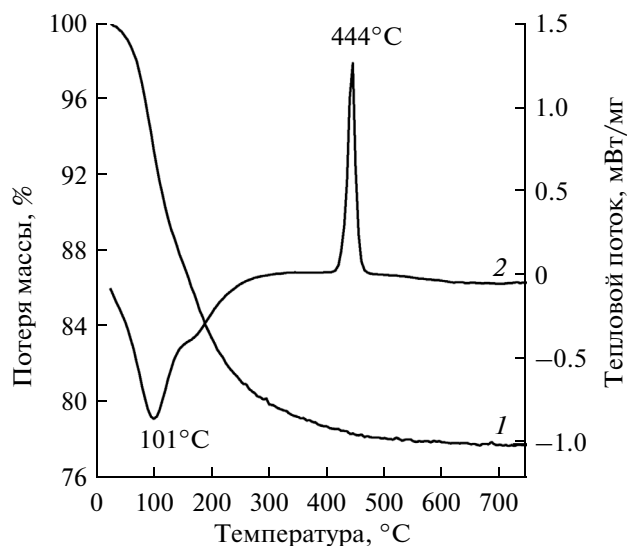


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) для  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ .

Термические превращения гидроксидных образцов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием термоанализатора фирмы “Netzsch STA 449F1”. Программированный нагрев осуществляли со скоростью 10 К/мин в динамической атмосфере воздуха при скорости потока 50 мл/мин в корундовом тигле. Оксидную форму катализаторов для структурных и каталитических исследований готовили путем прокаливании вольфрамованных гидроксидных предшественников в кварцевом реакторе на воздухе при температуре 700°C в течение 3-х часов.

Концентрацию вольфрама в полученных оксидных образцах определяли методом рентгено-спектрального флуоресцентного анализа (РСА) на спектрометре PANalytical Axion<sup>max</sup>. Фазовый состав устанавливали по рентгенограммам, которые снимали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO, оборудованном детектором PIXcel с графитовым монохроматором на  $CuK_\alpha$  излучении. Количественное определение фазового состава и размера кристаллитов оксидных фаз осуществляли методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда). Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ на основе данных по низкотемпературной адсорбции азота полученных на установке Micromeritics ASAP 2020. Из величины удельной поверхности определяли средний размер частиц при предположении их сферической формы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены профили кривых потери массы (ТГ) и термических эффектов (ДСК) при нагревании исходного немодифицированного гидроксида циркония. Из кривой ТГ видно, что основная потеря массы происходит при нагрева-

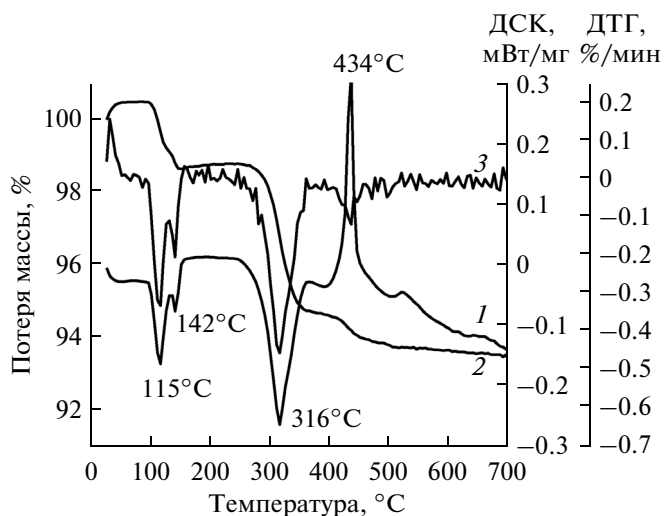


Рис. 2. Кривые ДСК (1), ТГ (2) и ДТГ (3) для метавольфрамата аммония  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ .

нии до 250–300°C. На кривой ДСК в этой температурной области наблюдается сложный эндотермический эффект, обусловленный удалением влаги и процессом дегидратации с общей потерей массы 20%. При температуре 444°C фиксируется ярко выраженный экзотермический эффект без изменения массы, что может быть связано с процессом кристаллизации образовавшейся оксидной фазы. Величина экзотермического эффекта составляет 130 Дж/г, что близко к литературным данным 120 Дж/г [19] и 146 Дж/г [20]. Дальнейшее нагревание образца вплоть до 750°C не приводит к заметным изменениям на кривых ДСК и ТГ.

Для установления термических превращений гидроксида циркония, модифицированного вольфраматыными группами, были сняты кривые ДСК, ДТГ и ТГ для индивидуального метавольфрамата аммония. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что при нагревании до 500°C на кривой ТГ наблюдаются три основные стадии потери массы, которым на кривой ДСК соответствуют три эндотермических эффекта (при 115, 142 и 316°C) и один экзотермический эффект (при 434°C). Данные синхронного масс-спектрометрического анализа выделяющихся летучих продуктов свидетельствуют о том, что первые два эндотермических эффекта связаны, в основном, с удалением сорбированной и кристаллизационной воды и незначительного количества аммиака. Эндотермический эффект в температурном интервале от 250 до 350°C обусловлен разложением метавольфрамата аммония с выделением аммиака. При дальнейшем повышении температуры происходит экзотермическая реакция кристаллизации оксидной фазы  $WO_3$  (при 434°C) с выделением небольшого количества остаточного аммиака, что согласуется с данными [21, 22]. Слабо выраженные экзотермические эффекты при температурах 520–530

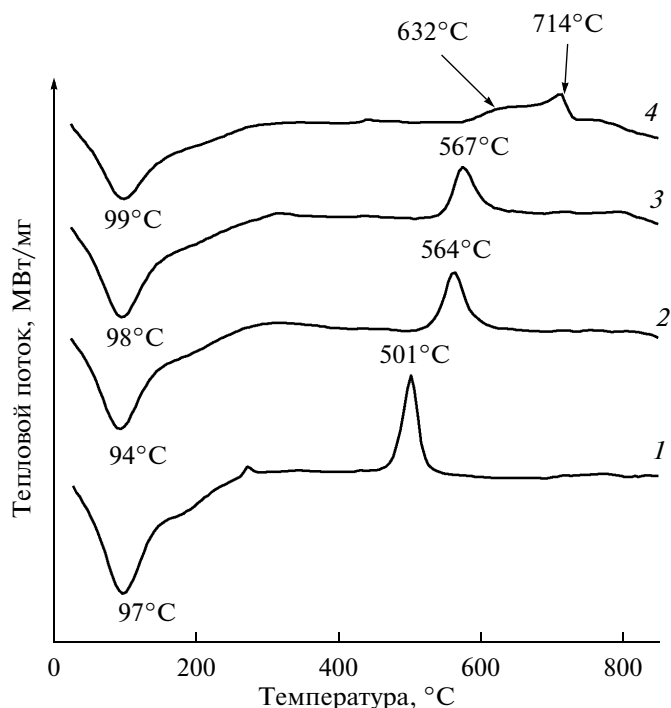


Рис. 3. Кривые ДСК: 1 –  $ZrO_x(OH)_{4-2x} / 5.9 WO_4^{2-}$ ; 2 –  $ZrO_x(OH)_{4-2x} / 12.9 WO_4^{2-}$ ; 3 –  $ZrO_x(OH)_{4-2x} / 17.6 WO_4^{2-}$ ; 4 –  $ZrO_x(OH)_{4-2x} / 21.9 WO_4^{2-}$ .

и 625–675°C могут быть связаны с полиморфными превращениями оксида вольфрама [23].

На рис. 3 представлены кривые ДСК для гидроксида циркония, модифицированного методом пропитки различным количеством метавольфрамата аммония (от 5.9 до 21.9%). В температурном интервале до 300°C для всех образцов наблюдается широкий эндотермический эффект, связанный, как и в случае с немодифицированным гидроксидом, с удалением влаги и процессом дегидратации. Величина потери массы в этом температурном интервале уменьшается по мере увеличения концентрации вольфрамат-анионов. Для всех образцов выделение газов практически завершается до температуры 300–350°C. При дальнейшем повышении температуры на кривых ДСК фиксируются экзотермические эффекты без потери массы, обусловленные кристаллизацией оксидной фазы  $ZrO_2$ . Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации вольфрамат-анионов приводит к постепенному смещению экзоэффекта в высокотемпературную область и одновременно к уменьшению величины термоэффекта. По сравнению с немодифицированным гидроксидом введение  $WO_4^{2-}$  в количестве всего 5.9 мас. % приводит к существенному повышению температуры кристаллизации оксидной фазы от 444 до 501°C. При большем содержании

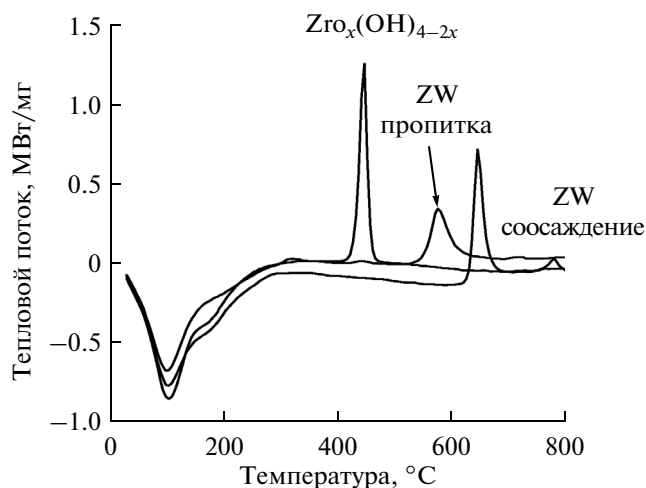


Рис. 4. Кривые ДСК для образцов вольфрамированного гидроксида циркония (17.6 моль. %  $WO_4^{2-}$ ), полученных методами пропитки и соосаждения

вольфрамат-анионов (21.9 моль. %) температура кристаллизации повышается на 188°C, а величина теплового эффекта уменьшается в 2 раза по сравнению с гидроксидом, не содержащим вольфраматных групп. Одновременно наблюдается постепенное уширение пика экзотермического эффекта, что может быть обусловлено неоднородностью кристаллизующейся оксидной системы (концентрационной и структурной). На кривой ДСК для образца с наиболее высокой концентрацией  $WO_4^{2-}$  (21.9%) в высокотемпературной области наблюдается дополнительный экзотермический эффект при 714°C, который может быть связан с образованием кристаллической фазы  $WO_3$ .

В случае гидроксида циркония с вольфраматными группами, введенными методом соосаждения (рис. 4), кристаллизация диоксида циркония происходит при существенно более высокой температуре (на 71°C) по сравнению с соответствующим пропиточным образцом. При этом значительно сужается профиль экзотермического пика, что может указывать на повышение однородности оксидной системы.

Следует напомнить, что на кривых ДСК для вольфрамированных образцов отсутствуют термоэффекты разложения характерные для метавольфрамата аммония (рис. 2). Это может указывать на то, что его превращение имело место уже на стадии пропитки гидроксида в результате взаимодействия с поверхностными группами носителя, либо на последующих низкотемпературных стадиях дегидратации.

Рассмотренная динамика термических превращений гидроксида циркония, модифицированного вольфраматными группами, согласуется с данными рентгенофазового анализа. Установле-

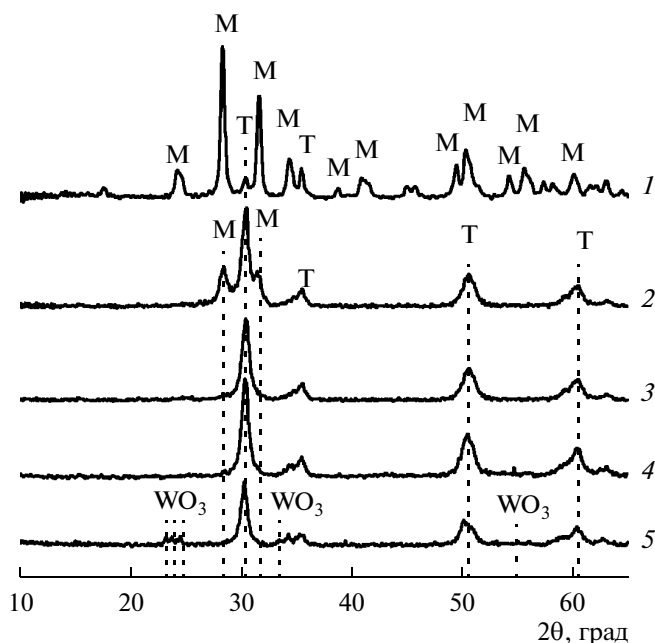


Рис. 5. Рентгенограммы образцов  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , полученных методом пропитки при вариации концентрации анионов. (Температура прокаливания  $700^\circ\text{C}$ ): 1 – без  $\text{WO}_4^{2-}$ ; 2 – 5.9; 3 – 12.9; 4 – 17.6; 5 – 21.9 моль. %  $\text{WO}_4^{2-}$ .

но, при прокаливании аморфного немодифицированного гидроксида циркония кристаллизация оксидных фаз начинается при температуре около  $350^\circ\text{C}$ . Кристаллический продукт представлен преимущественно моноклинной (М) модификацией с небольшой долей тетрагональной (Т) модификации. Последняя является метастабильной, при повышении температуры ее доля постепенно уменьшается.

Введение вольфрамат-анионов способствует кристаллизации Т-формы  $\text{ZrO}_2$ , ее содержание

возрастает с увеличением концентрации вольфрамат-анионов (рис. 5). Образец, содержащий 17.6 моль. %  $\text{WO}_4^{2-}$ , представлен преимущественно тетрагональной модификацией  $\text{ZrO}_2$  (таблица). При повышенном содержании вольфрамат-анионов (21.9 моль. %) в заметном количестве обнаруживается фаза  $\text{WO}_3$  моноклинной модификации.

Размер кристаллитов Т- $\text{ZrO}_2$  после прокаливания при  $700^\circ\text{C}$  составляет 13–16 нм (таблица). Оксид вольфрама, образующийся при прокаливании образцов с повышенным содержанием вольфрамат-анионов (21.9%), имеет средний размер кристаллитов до 30 нм. Размер частиц, рассчитанный из величины удельной поверхности, для немодифицированного диоксида циркония составляет 54 нм, для вольфрамированных образцов – 13–18 нм, что практически совпадает размерами кристаллитов.

В ранее проведенных нами исследованиях [18] было установлено, что при прокаливании гидроксидного предшественника, модифицированного вольфраматными группами, часть катионов вольфрама ( $\text{W}^{5+}$  и  $\text{W}^{6+}$ ) стабилизируется на поверхности оксидной фазы в составе поливольфраматных нанокластеров, некоторая часть образуют твердый раствор замещения на основе тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . Полученные в настоящей работе данные термоанализа показывают, что модифицирование оксидной системы затрудняет процесс кристаллизации оксидной фазы  $\text{ZrO}_2$ , смещает его в высокотемпературную область. Вольфрамированная тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$  обладает высокой термической устойчивостью.

Стабильность твердых растворов катионов вольфрама в тетрагональном диоксиде циркония и устойчивость образующихся на поверхности твердого раствора поливольфраматных нанокластеров обуславливает высокие каталитические свойства анион-модифицированного диоксида

Структурные и текстурные характеристики  $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (температура прокаливания  $700^\circ\text{C}$ )

Концентрация $\text{WO}_4^{2-}$ , моль %	Доля Т-формы, %	Размер кристаллитов Т- $\text{ZrO}_2$ , нм	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, нм
Метод пропитки				
0	6	22*	17	54
5.9	22	13	55	18
12.9	85	13	77	13
17.6	100	14	76	13
21.9	100	16	66	15
Метод соосаждения				
17.6	100	16	74	13

\* Для М- $\text{ZrO}_2$ .

да циркония. Так, в работе [3], авторы показали, что высокие параметры каталитической активности в реакции изомеризации *n*-гексана и *n*-гептана получены для катализаторов с концентрацией вольфрамат-анионов 17.6 моль. %, которые преимущественно тетрагональной формой диоксида циркония, на поверхности которого сформированы вольфраматные кластеры ( $-\text{WO}_x-$ )<sub>n</sub>. Увеличение содержания вольфрамат-анионов приводит к снижению каталитической активности, что по-видимому связано с частичной сегрегацией атомов вольфрама из объема и из поверхностных кластеров с образованием собственной фазы WO<sub>3</sub>. Нанокристаллический оксид вольфрама, образующийся на поверхности твердого раствора, не проявляет каталитической активности. Формирование собственной фазы оксида вольфрама сопровождается уменьшением удельной поверхности катализатора и изменением его кислотности [18].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление данных рентгенофазового и структурного анализа с результатами ДСК позволило сформулировать следующий механизм формирования вольфрамированного диоксида циркония из гидроксидного предшественника. При программированном нагреве до 350°C протекает ряд стадий, связанных с удалением воды и аммиака и дегидратацией гидроксида с образованием гидроксидированной оксидной фазы. В интервале температур 432–470°C удаляются остаточные гидроксильные группы и происходит кристаллизация диоксида циркония с образованием преимущественно моноклинной и в небольшом количестве тетрагональной модификаций.

Введение вольфрамат-анионов в гидроксид приводит к замещению гидроксильных групп на вольфраматные, отличающиеся более высокой, чем гидроксидные, термической устойчивостью. При повышении температуры это понижает вероятность спекания и способствует формированию более дисперсной оксидной фазы. Присутствие вольфраматных групп затрудняет процесс кристаллизации, который происходит при более высокой температуре, а нанодисперсное состояние (с размерами кристаллитов не более 16 нм) обуславливает преимущественное формирование энергетически более предпочтительной метастабильной тетрагональной модификации. В сформированном вольфрамированном катализаторе на поверхности закрепляются поливольфраматные нанокластеры, в объеме катионы вольфрама распределяются в виде твердого раствора замещения на основе тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub>. При повышенном количестве введенных вольфрамат-

ных групп (более 17.6 мас. %) формируется также кристаллическая оксидная фаза WO<sub>3</sub> в моноклинной форме.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 559.
2. Hino M., Arata K. // J. of the Chem. Soc., Chem. Communications. 1988. V. 18. P. 1259.
3. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 377. / Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 341.
4. Santiesteban J.G., Vartuli J.C., Han S., Bastian R.D., Chang C.D. // J. of Catalysis. 1997. V. 168. P. 431.
5. Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E. // Topics in Catalysis. 1998. V. 6. P. 87.
6. Scheithauer M., Cheung T.-K., Jentoft R.E., Grasselli R.K., Gates B.C., Knözinger H. // J. of Catalysis. 1998. V. 180. P. 1.
7. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia E. // J. of Phys. Chemistry B. 1999. V. 103. P. 630.
8. Anderson G.C., Rosin R.R., Stine M.A. // UOP LLC. Des Planes. Illinois USA. 2004.
9. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 3. С. 299.
10. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Жарков Б.Б. Шакурн А.Н. // Технология нефти и газа. 2005. № 1. С. 3–9.
11. Ясакова Е.А., Сутдикова А.В. Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 24.
12. Боруцкий П.Н. Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения. СПб.: НПО "Профессионал", 2010. 728 с.
13. Vu T.N., Gestel J.van, Gilson J.P., Collet C., Dath J.P. and Duchet J.C. // J of Catalysis. 2005. V. 231. P. 453.
14. Busto M., Grau J.M., Vera C.R. // Appl. Catal. A. 2010. V. 387. P. 35.
15. Kauck D., Wichterlova B., Dedeczek J., Sobalik Z., Jakubec I. // Appl. Catal. A. 2011. V. 397. P. 82.
16. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 104. / Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 86.
17. Babou F., Coudurier G., Vedrine J.C. // J of Catalysis. 1995. V. 152. P. 341.
18. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. // Журн. физ. хим. 2012. Т. 86. № 10. С. 1719. / Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. Т. 86. № 10. С. 1614.
19. Barton D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A., Iglesia E. // J. of Catalysis. 1999. V. 181. P. 57.
20. Kaddouri A., Mazzocchia C., Tempesti E., Anouchinsky R. // J. of thermal Analysis. 1998. V. 53. P. 97.
21. Fait M.J.G., Lunkb H.-J., Feist M., Schneider M., Dannb J.N., Frisk T.A. // Thermochemica Acta. 2008. V. 469. P. 12.
22. Marashi M.S., Khaki J.V., Zebarjad S.M. // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 30. P. 177.
23. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.