

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ**

Іньшина Олена Ігорівна

УДК 544.47+665.64.097.3

**Синтез та каталітичні властивості сильноокислотних
 $ZrO_2 - SiO_2$ і $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ оксидів**

02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2016

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті сорбції та проблем ендоекології
Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Брей Володимир Вікторович

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
заступник директора, завідувач відділу гетерогенного
кисотно-основного каталізу

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Патриляк Любов Казимирівна

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
завідувач відділу каталітичного синтезу

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Швець Олексій Васильович

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
старший науковий співробітник відділу пористих речовин
та матеріалів

Захист відбудеться «30» вересня 2016 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради **Д26.220.01** в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
02660, Київ-94, вул. Мурманська, 1.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та
нафтохімії НАН України, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 50.

Автореферат розісланий «19» серпня 2016 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01

к.х.н.

В.О. Євдокименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Тверді кислотні катализатори широко застосовують у нафтопереробці, зокрема у крекінг-процесі, та органічному синтезі. На сьогодні, у близько 180-ти індустріальних процесах задіяні катализатори на основі цеолітів, змішаних оксидів, фосфатів, сульфатів та сульфокатіонітів. Серед змішаних оксидів слід виділити бінарну ZrO_2-SiO_2 систему, сила кислотних центрів якої характеризуються значеннями функції Гаммета $H_0 \geq -11,35$. Важливим залишається вдосконалення золь-гель синтезу цього оксиду, особливо на основі природного циркону $ZrSiO_4$, та розширення кола його застосування, зокрема в процесі крекінгу газойлю та таких нетрадиційних реакціях як ацилювання та переетерифікація метил-трет-бутилового етеру.

Каталітичний крекінг вакуумного газойлю в потоці (FCC) відноситься до одного з найбільш багатотоннажних світових процесів, як з переробки сировини в обсязі ~800 млн. тон газойлю/рік, так і за використанням катализаторів ~850 тисяч тон/рік. Традиційно застосовують Ln-вмісні алюмосилікатні катализатори. Розроблення конкурентоспроможних цирконійсилікатних катализаторів є актуальним, зокрема з урахуванням дефіциту на лантанноїди.

Тверді суперкислоти привертають увагу дослідників завдяки їх здатності ефективно каталізувати реакції з переносом протону за помірних температур, а головне ініціювати перетворення органічних сполук, для протонування котрих потрібні сильні кислотні центри катализатора. До таких практично важливих реакцій відносяться ізомеризація лінійних алканів C_{4-6} , ацилювання та нітрування ароматичних сполук, а також олігомеризація тетрагідрофурану до політетраметиленгліколю. Серед твердих суперкислот найбільша увага приділялась дослідженню сульфатованого та вольфраматвмісного діоксиду цирконію. Проте, за останні 20 років практично не знайдено нових стабільних сильнокислотних матеріалів. В процесі дослідження впливу співвідношення Zr^{4+}/Si^{4+} іонів на кислотність ZrO_2-SiO_2 оксиду нами було знайдено, що введення іонів алюмінію приводить до утворення суперкислотного потрійного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду з $H_0 \geq -14,52$. Тому в роботі значну увагу приділено синтезу та дослідженню фізико-хімічних властивостей цього матеріалу.

Таким чином, розроблення сильнокислотного цирконійсилікатного катализатора крекінгу та суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ катализатора олігомеризації тетрагідрофурану, які здатні підвищити вихід цільових продуктів, залишається актуальним і практично важливим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України за темами: «Каталітичне перетворення біоспиртів (етанол, гліцерин, сорбіт) у корисні хімічні продукти» (№ держреєстрації 0112U000391); «Каталітична конверсія гліцерину у хімічні

продукти широкого застосування (пропіленгліколь, етиллактат, лактид)» (№ держреєстрації 0113U004574).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у розробленні стабільних висококислотних катализаторів на основі змішаних ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів для процесу розщеплення вакуумного газойлю, а також реакцій олігомеризації тетрагідрофурану (ТГФ), ацилювання та переетерифікації метил-*трет*-бутилового етеру (МТБЕ).

Для досягнення цієї мети вирішувались наступні задачі:

- розроблення золь-гель методик синтезу змішаних ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів, зокрема на основі природного мінералу циркону;
- встановлення кореляції між складом та кислотністю одержаних зразків;
- дослідження активності синтезованих оксидів в реакціях олігомеризації ТГФ у присутності ацетангідриду, ацилювання МТБЕ оцтовим ангідридом, переетерифікації МТБЕ з етанолом та переацеталізації 1,1-діетоксиетану *n*-бутанолом;
- тестування висококислотних ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ в процесі крекінгу вакуумного газойлю

Об'єкт дослідження: змішані оксиди ZrO_2-SiO_2 і $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$; реакції олігомеризації ТГФ, ацилювання та переетерифікації МТБЕ, переацеталізації 1,1-діетоксиетану та процес розщеплення вакуумного газойлю.

Предмет дослідження: особливості золь-гель синтезу, фізико-хімічні та каталітичні властивості синтезованих змішаних оксидів на основі ZrO_2 , SiO_2 та Al_2O_3 .

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз, низькотемпературна ад(де)сорбція азоту, ІЧ, УФ-Вид, ЯМР, РФЕ спектроскопія, газова та високоефективна рідинна хроматографія, десорбційна мас-спектрометрія.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Запропоновано спосіб одержання змішаного ZrO_2-SiO_2 оксиду з концентрату циркону без використання інших джерел Si^{4+} та Zr^{4+} іонів. Показано, що найвищою кислотністю ($H_0 = -11,35$) і розвиненою питомою поверхнею характеризується оксид із співвідношенням $Si/Zr = 2$.
- Показано, що при підвищенні температури функція кислотності Гаммета для ZrO_2-SiO_2 досягає суперкислотних значень $H_0 \leq -14,5$ при $T \geq 80$ °С.
- Знайдено, що допування матриці ZrO_2-SiO_2 іонами алюмінію приводить до утворення суперкислотних центрів із $H_0 = -14,52$.
- Визначено концентраційне поле утворення суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду із вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$ ат. %.

- Показано, що в процесі розщеплення вакуумного газойлю цирконійсилікати забезпечують підвищення виходу бензинової фракції у порівнянні з промисловим цеолітним каталізатором крекінгу на 6 – 8 %. внаслідок їх більшої кислотності.

- Виявлено, що суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид ефективно каталізує олігомеризацію ТГФ у присутності оцтового ангідриду з 68 % виходом ацетату політетраметиленоксида (ПТМА) при 40 °С. Продуктивність $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ каталізатора сягає $1,2 \text{ г ПТМА} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$.

- Показано, що в реакції ацилювання метил-*трет*-бутилового етеру оцтовим ангідридом ZrO_2-SiO_2 забезпечує 80 – 97 % конверсію МТБЕ із селективностями утворення *трет*-бутилацетату і метилацетату 40 – 50 % за 40 – 50 °С.

Практична цінність одержаних результатів. Розроблений спосіб синтезу змішаного ZrO_2-SiO_2 оксиду на основі циркону може застосовуватись для одержання ефективного цирконійсилікатного каталізатора крекінгу вакуумного газойлю. Суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксид може розглядатись як перспективний каталізатор олігомеризації тетрагідрофурану.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом здійснено підбір та аналіз літературних даних; особисто синтезовано всі зразки ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів та визначено силу і концентрацію кислотних центрів на їх поверхні; проведено каталітичні тестування синтезованих змішаних оксидів в реакціях ацилювання МТБЕ оцтовим ангідридом, переетерифікації МТБЕ з етанолом, олігомеризації ТГФ у присутності ацетангідриду, та проведено обробку одержаних результатів; проведено дистиляцію рідких продуктів крекінгу вакуумного газойлю із визначенням кількості бензинової фракції та конверсії вихідного газойлю. Постановку завдань дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено з науковим керівником чл.-кор. НАН України В.В. Бреєм. Розроблення способу синтезу змішаних ZrO_2-SiO_2 оксидів проведено за участю к.х.н., с.н.с. С.В. Прудіус. Каталітичні експерименти з крекінгу газойлю проведено спільно з к.х.н., с.н.с. К.М. Хоменко. Дослідження кислотних центрів на поверхні оксидів методом ІЧ-спектроскопії виконано разом з к.х.н., с.н.с. Г.М. Тельбізом (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України). Дослідження $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії проведено у співпраці з к.ф.-м.н., с.н.с. А.М. Кордубаном (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи було представлено та обговорено на українських та міжнародних конференціях: XII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Сучасні проблеми хімії» (2011, 18-20 травня, Київ), XIII, XIV Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (2012, September 11-14, Pushcha-Vodica; 2014, September 9-13, Zakopane, Poland), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (2013, 15-17 травня,

Київ), VII та VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (2014, 19-24 травня, Львів; 2016, 16-21 травня, Львів), IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (2016, 29-30 березня, Вінниця).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 14 публікаціях, серед яких 6 статей у фахових виданнях та тези 7 доповідей на конференціях. За матеріалами роботи подано заявку на патент України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (182 найменування). Дисертацію викладено на 130 сторінках, що містять 39 рисунків і 18 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету дослідження, відображено новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі дисертації подано огляд літературних даних щодо синтезу твердих кислот та їх застосування в реакціях гетерогенного каталізу. Приведено огляд гіпотез стосовно механізмів формування кислотних центрів в матрицях змішаних оксидів. Проаналізовано методики синтезу змішаних висококислотних оксидів на основі ZrO_2 і SiO_2 та методи їх дослідження. Проведено аналіз даних щодо можливого застосування змішаного ZrO_2 - SiO_2 оксиду в кислотному каталізі, зокрема в процесі олігомеризації ТГФ. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано доцільність розробки сильнокислотних катализаторів на основі діоксидів цирконію та кремнію.

У другому розділі описано об'єкти і методи досліджень, методики, устаткування та обладнання, які використовували у роботі.

Змішані оксиди ZrO_2 - SiO_2 та ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 синтезували золь-гель методом, який дозволяє одержувати змішані оксиди з рівномірним розподілом катіонів в оксидній матриці. Як вихідні речовини використовували доступні нітрати $ZrO(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ та $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ і тетраетоксисилан $Si(OEt)_4$ (ТЕОС), а також цирконовий концентрат Малишевського родовища (Україна). Перший спосіб синтезу полягає в приготуванні окремо розчину олігомерів кремнієвої кислоти шляхом гідролізу ТЕОС у водно-спиртовому розчині в присутності HNO_3 , який потім змішували з водним розчином нітратів алюмінію та цирконію і додавали карбамід у кількості, достатній для нейтралізації кислоти, що утворювалась при гідролізі солей цирконію та алюмінію. У другому випадку ZrO_2 - SiO_2 оксид було одержано з концентрату циркону $ZrSiO_4$, який спікали з Na_2CO_3 , вилуговували азотною кислотою і додавали розчин аміаку у кількості, достатній для нейтралізації надлишку HNO_3 . Потім у реакційну суміш, яка містить $ZrO(NO_3)_2$ та $SiO_2 \cdot xH_2O$, вводили карбамід в кількості, достатній для гідролізу солі цирконію (зразки

ZrSi_H65 та ZrSi_H66). Утворені в обох випадках гелі піддавали старінню, промивали водою, висушували та прожарювали при 700 °С або 750 °С 2 год. Були синтезовані зразки ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ з різними атомними співвідношеннями катіонів (Zr_xSi_y та $Zr_xSi_yAl_z$, де x, y, z – атомні відсотки вмісту катіонів).

Одержані зразки каталізаторів охарактеризовано за допомогою методів рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН 4-07), диференціально-термічного аналізу, десорбційної мас-спектрометрії (MX 7304A), ІЧ-спектроскопії адсорбованих піридину та дейтероацетонітрилу (спектрофотометр Specord IR-75), УФ-Вид спектроскопії (спектрофотометр Specord M 40), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (спектрометр ЕС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100_SPECS), ЯМР на ядрах ^{27}Al та ^{29}Si (спектрометр Bruker Avance 400). Ізотерми адсорбції-десорбції азоту записували з використанням установки Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer. Загальну концентрацію кислотних центрів та їх розподіл за силою визначали методом зворотного титрування *n*-бутиламіну з розчину у циклогексані в присутності бромтимолового синього або 0,1 % розчинів індикаторів Гаммета, відповідно.

Каталітичні тестування синтезованих каталізаторів в реакціях олігомеризації ТГФ, ацилювання МТБЕ ацетангідридом та переацеталізації 1,1-діетоксиетану *n*-бутанолом проводили в проточному скляному реакторі ($d = 6$ мм) зі стаціонарним шаром каталізатора ($1,0 - 1,5$ см³). Олігомеризацію ТГФ в присутності оцтового ангідриду (ТГФ/Ас₂О = 8, моль; LHSV = 1 – 6,3 год⁻¹) та реакцію ацилювання МТБЕ оцтовим ангідридом в оцтовій кислоті як розчиннику (МТБЕ:Ас₂О:АсОН = 1:1:3, моль; LHSV = 0,74 – 20,4 год⁻¹) проводили в інтервалі температур 30 – 60 °С; реакцію переацеталізації 1,1-діетоксиетану *n*-бутанолом (бутанол:ацеталь = 4 : 1; LHSV = 14 год⁻¹) – при 50 °С. Переетерифікацію МТБЕ етанолом проводили в реакторі з нержавіючої сталі діаметром 10 мм з нерухомим шаром каталізатору (3 см³) за 60 – 120 °С та 5 атм. Подачу реакційної суміші (МТБЕ:EtOH від 2 до 6, моль) варіювали в межах LHSV = 0,5 – 4 год⁻¹ з використанням насоса Waters-590.

Аналіз продуктів проводили методами газової хроматографії (Chrom-5 із 50 м капілярною колонкою) та ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Молекулярні маси одержаних полімерів визначали за допомогою рідинного хроматографу Waters з рефрактометричним детектором Waters 2414 та колонкою Waters Styragel HR3.

Крекінг вакуумного газойлю («Укртатнафта» Кременчук, $T_{топл} = 30$ °С) проводили на лабораторній установці зі стаціонарним шаром каталізатора (8 см³) при WHSV = 1 – 4 год⁻¹ в інтервалі температур 480 – 550 °С протягом 10 – 15 хв. Розгонку проводили в два етапи. Першу фракцію з кінцевою температурою кипіння 100 °С відганяли за атмосферного тиску, другу – під вакуумом (0,17 атм) до 146 °С згідно з ASTM-1160. Вуглеводневий склад та октанове число бензинової фракції визначали за методикою ASTM D 6729 на хроматографі «Кристалл 5000.1».

Третій розділ присвячено золь-гель синтезу сильнокислотних систем ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$.

Кислотний змішаний ZrO_2-SiO_2 оксид

Золь-гель методом були синтезовані зразки ZrO_2-SiO_2 з атомним співвідношенням катіонів $0,25 \leq Zr/Si \leq 5$ (20 – 83 ат.% Zr) (табл. 1). За даними рентгенофазового аналізу всі одержані зразки $ZrSi$, за виключенням $Zr_{80}Si_{20}$, після кальцинування при 700 °C є рентгеноаморфними, що дозволяє говорити про достатньо рівномірний розподіл катіонів Zr^{4+} та Si^{4+} в оксидній матриці. У зразку з високим вмістом цирконію ($Zr_{80}Si_{20}$) спостерігається кристалізація тетрагонального ZrO_2 . Зі зменшенням вмісту кремнію зменшується питома поверхня зразків та об'єм пор. Серед усіх зразків слід виділити $Zr_{33}Si_{67}$, який характеризується розвиненою питомою поверхнею, найбільшим розміром пор та максимальним вмістом сильних кислотних центрів ($H_{0 \max} = -11,35$, $[HB] = 1,7$ ммоль/г) (табл. 1).

Таблиця 1

Текстурні параметри та кислотність ZrO_2-SiO_2 зразків

Зразок	Питома поверхня, S , м ² /г	Об'єм пор, V , см ³ /г	Діаметр пор, d , нм	[HB], ммоль/г	$H_{0 \max}$
$Zr_{20}Si_{80}$	445	0,32	2,9	1,4	-8,2
$Zr_{25}Si_{75}$	420	0,30	2,9	1,5	-8,2
$Zr_{33}Si_{67}$	360	0,27	3,2	1,7	-11,35
$Zr_{50}Si_{50}$	250	0,14	2,2	1,0	-8,2
$Zr_{67}Si_{33}$	180	0,10	2,2	0,3	-8,2
$Zr_{75}Si_{25}$	145	0,09	2,5	0,3	-8,2
$Zr_{80}Si_{20}$	120	0,08	2,7	0,4	-8,2
$Zr_{83}Si_{17}$	105	0,06	2,3	0,6	-8,2
$ZrSi_H65^*$	200	0,12	2,4	0,7	-8,2
$ZrSi_H66^*$	390	0,25	2,6	1,4	-11,35

*зразки одержані з концентрату циркону

Концентрація кислотних центрів в $ZrSi$ зразках проходить через максимум при співвідношенні $Zr:Si = 1:2$ (зразок $Zr_{33}Si_{67}$) (табл. 1, рис. 1) та різко знижується зі збільшенням вмісту катіонів цирконію від 1,7 ммоль/г для $Zr_{33}Si_{67}$ до 0,3 ммоль/г для $Zr_{67}Si_{33}$. Данні гістограм розподілу кислотних центрів за їх силою (рис. 2) наглядно показують, що тільки зразок $Zr_{33}Si_{67}$ містить сильнокислотні центри з $H_0 = -11,35$ (0,2 ммоль/г), тоді як для середньокислотних зразків $Zr_{50}Si_{50}$ та $Zr_{80}Si_{20}$ значення $H_0 \geq -8,2$.

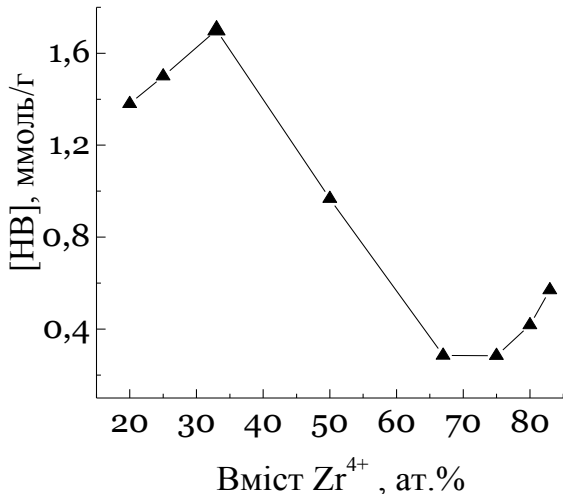


Рис. 1. Вплив складу ZrO_2-SiO_2 оксиду на концентрацію кислотних центрів

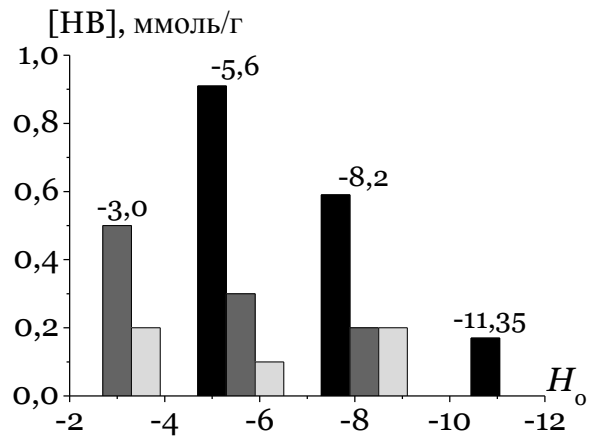


Рис. 2. Розподіл кислотних центрів за їх силою для ZrO_2-SiO_2 : $Zr_{33}Si_{67}$ (■); $Zr_{50}Si_{50}$ (▣); $Zr_{80}Si_{20}$ (□)

В ІЧ-спектрах адсорбованого на $Zr_{33}Si_{67}$ піридину смуги поглинання при 1440 та 1490 cm^{-1} відповідають піридину, координованому на кислотних L-центрах, а 1550 cm^{-1} – протонованому B-центрами піридину. Вакуумування зразка при 300 °C не призводить до повного видалення смуг поглинання координаційно-зв'язаного піридину, в той час як інтенсивність смуги ν_{NH^+} помітно зменшується. Після адсорбції піридину на $Zr_{80}Si_{20}$ в ІЧ-спектрах спостерігається тільки смуга поглинання при 1437 cm^{-1} , що вказує на наявність кислотних L-центрів на поверхні цього зразка. Отримані результати узгоджуються з правилом Танабе. Так, при $Zr/Si < 1$ на поверхні ZrO_2-SiO_2 переважають B-центри, а при $Zr/Si > 1$ наявні тільки кислотні центри Льюїса.

Сильнокислотний $Zr_{33}Si_{67}$ протонує *n*-нітротолуол ($pK_{BH^+} = -11,35$) за кімнатної температури, що проявляється в пожовтінні зразка. При адсорбції 3-нітрохлорбензолу ($pK_{BH^+} = -13,16$) зразок залишається білим. Судячи з отриманих УФ-Вид спектрів дифузного відбиття адсорбованих на $Zr_{33}Si_{67}$ індикаторів, протонування 3-нітрохлорбензолу починається за температур вище 50 °C (рис. 3, крива 1).

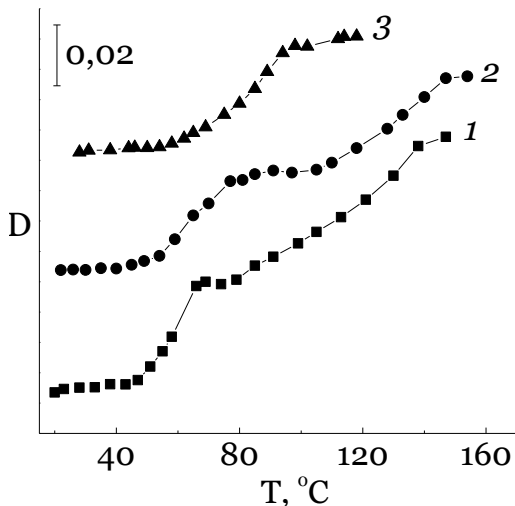


Рис. 3. Температурні залежності оптичної густини смуг поглинання протонованих форм індикаторів, що утворюються на поверхні ZrO_2-SiO_2

- 1 – 3-нітрохлорбензол (386 нм);
- 2 – 2,4-динітротолуол (390 нм);
- 3 – 2,4-динітрофторбензол (390 нм)

Беручи до уваги розподіл кислотних центрів за їх силою для $Zr_{33}Si_{67}$ (рис. 2), можна сказати, що центри з $H_0 = -11,35$ обумовлюють перший підйом інтенсивності поглинання при 386 нм протонowanego 3-нітрохлорбензолу (50 – 70 °C), а більш слабкі центри з $H_0 = -8,2$ – другий в інтервалі 80 – 140 °C.

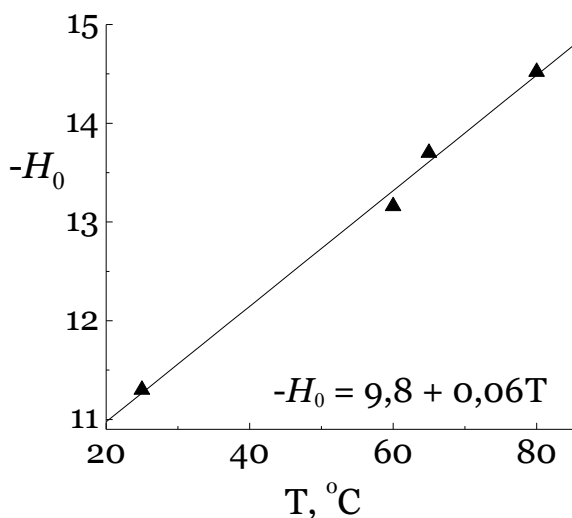


Рис. 4. Значення H_0 для ZrO_2-SiO_2 за різних температур

Аналогічна ситуація спостерігається для 2,4-динітролуолу ($pK_{BH^+} = -13,75$) – сильні кислотні центри протонують молекули цього індикатору за більш низької температури, ніж слабкі (рис 3, крива 2). Криві, що наведені на рис. 3, відображають зміну концентрації протонowanego форми індикатора при підвищенні температури в ендотермічному процесі переносу протону від В-центрів на молекули індикатору ($[BH^+] \sim \exp(-\Delta H_R/RT)$, при $\Delta H_R > 0$). На основі цих залежностей, при $[BH^+]/[B] \approx 1$, було визначено значення функції кислотності Гаммета (H_0) для $Zr_{33}Si_{67}$ за підвищених температур (рис. 4). Як видно, ці значення збільшуються прямо пропорційно температурі і досягають -14,5 при $T = 80$ °C.

Суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ змішаний оксид

В процесі синтезу та дослідження кислотного ZrO_2-SiO_2 оксиду нами було знайдено, що допування цієї системи іонами алюмінію приводить до утворення суперкислотних центрів, які характеризуються значеннями функції Гаммета $H_0 \geq -14,52$.

Для дослідження впливу співвідношення катіонів в матриці $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду на концентрацію, тип і силу кислотних центрів було синтезовано 56 зразків з різним атомним співвідношенням Zr:Si:Al (рис. 5). Зразки з вмістом цирконію та алюмінію до 40 ат. % характеризуються розвиненою питомою поверхнею (300 – 400 м²/г), середнім діаметром пор 3 – 5 нм та концентрацією кислотних центрів на рівні 1,0–1,4 ммоль/г (табл. 2). Концентраційне поле синтезу суперкислотних ZrSiAl зразків із $H_0 = -14,52$ обмежується граничним вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$ ат.% (рис. 5). Максимальна концентрація кислотних центрів 1,4 ммоль/г зафіксована на поверхні зразка $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$.

Склад, текстурні та кислотні параметри $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ зразків

Зразок	Питома поверхня, S , м ² /г	Об'єм пор, V , см ³ /г	Діаметр пор, d , нм	[НВ], ммоль/г	H_0 max
Zr ₂₄ Si ₇₂ Al ₄	360	0,32	3,6	1,3	-13,16
Zr ₂₃ Si ₇₀ Al ₇	345	0,33	3,9	1,3	-14,52
Zr ₁₇ Si ₆₇ Al ₁₇	400	0,42	4,2	1,3	-14,52
Zr ₂₂ Si ₆₇ Al ₁₁	360	0,37	4,2	1,3	-14,52
Zr ₁₅ Si ₆₀ Al ₂₅	305	0,19	2,6	1,1	-13,75
Zr ₃₃ Si ₅₆ Al ₁₁	335	0,29	3,4	1,3	-13,75
Zr₃₅Si₅₃Al₁₂	370	0,29	3,2	1,4	-14,52
Zr ₁₅ Si ₃₀ Al ₅₅	340	0,25	3,0	1,1	-13,75
Zr ₆₀ Si ₁₀ Al ₃₀	90	0,20	8,8	–	-13,16

Розподіл кислотних центрів за їх силою (рис. 6) показує, що поверхня Zr₃₅Si₅₃Al₁₂ містить 66 % суперкислотних ($-12,14 \geq H_0 \geq -16,04$) центрів та 17 % кислотних центрів нижчої сили ($-8,2 \geq H_0 > -12,14$).

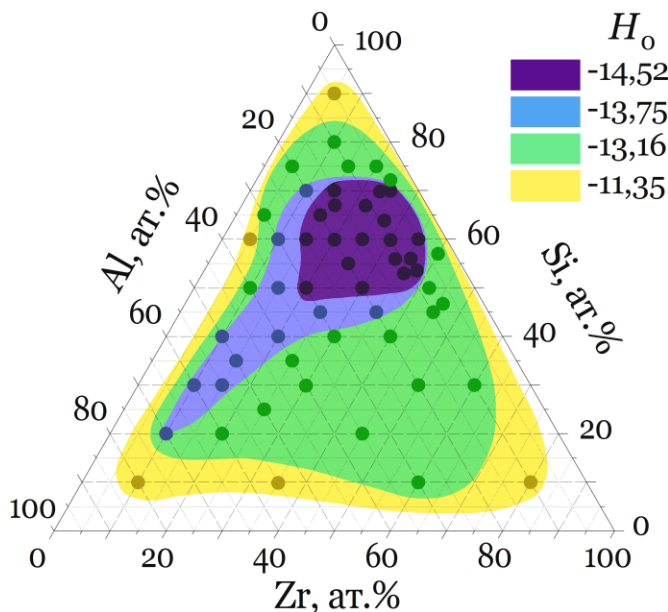


Рис. 5. Вплив складу $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду на силу кислотних центрів

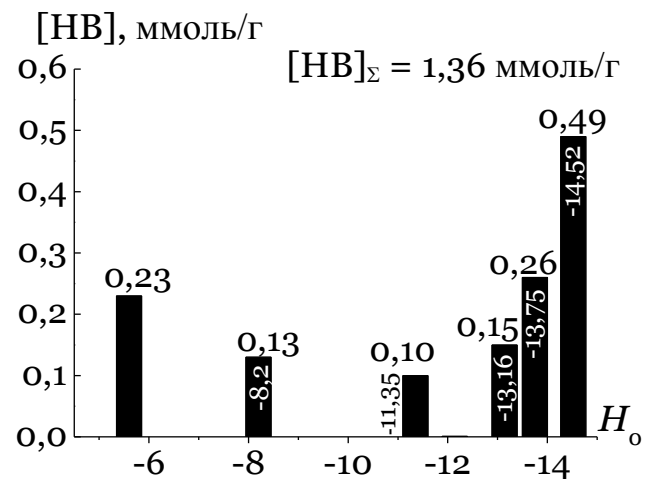


Рис. 6. Розподіл кислотних центрів за їх силою для Zr₃₅Si₅₃Al₁₂

Як вже відзначалось, в змішаному ZrO_2-SiO_2 оксиді максимальна кислотність ($H_0 = -11,35$) досягається при співвідношенні катіонів $Si^{4+}/Zr^{4+} = 2$, і при зміні складу в будь-яку сторону спостерігається різке зниження сили кислотних центрів. В потрійному $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиді ми спостерігаємо досить широке концентраційне поле існування суперкислотних зразків (рис. 5), а концентраційний

шлейф уздовж співвідношення $\text{Si/Zr} \approx 2$ вказує на подібний характер утворення кислотних центрів в змішаних оксидах $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Аналіз ІЧ-спектрів піридину та дейтероацетонітрилу, адсорбованих на суперкислотному $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{55}\text{Al}_{12}$, вказує на присутність як бренстедівських, так і льюїсівських кислотних центрів на поверхні цього зразка (рис. 7).

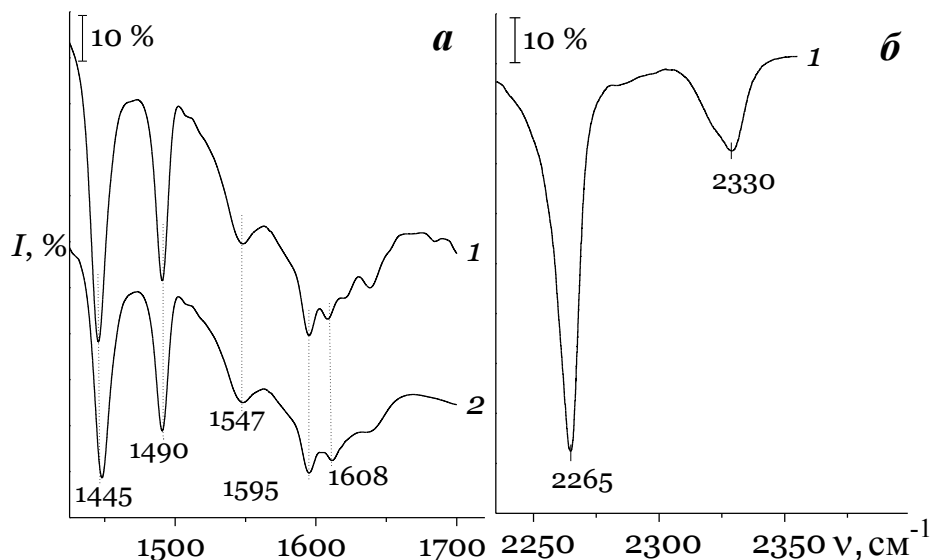


Рис. 7. ІЧ-спектри піридину (а) та CD_3CN (б), адсорбованих на $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, після вакуумування зразка при $150\text{ }^\circ\text{C}$ (1) та $300\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

В ІЧ-спектрах адсорбованого піридину після вакуумування зразка при $300\text{ }^\circ\text{C}$ залишаються смуги поглинання як RuH^+ при 1547 та 1595 cm^{-1} , так і координаційно-зв'язаного піридину при 1445 та 1608 cm^{-1} . В ІЧ-спектрі адсорбованого дейтероацетонітрилу спостерігається смуга поглинання при 2330 cm^{-1} , яка відповідає адсорбції CD_3CN на сильних L-центрах.

За даними ^{27}Al ЯМР спектроскопії, в $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$ вміст IV Al^{3+} (53 м.ч.) є вищим ніж у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 8а). Але, на відміну від цеолітів із тетраедрично координованими катіонами алюмінію, в аморфній матриці $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$ спостерігається більше V Al^{3+} (28 м.ч.) та VI Al^{3+} катіонів. В ^{29}Si ЯМР спектрах $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$ спостерігається розширення та низькопольовий зсув на 4 м.ч. сигналу Q^4 (-106 м.ч.) у порівнянні з кремнеземом (-110 м.ч.) (рис. 8б), що вказує на підвищення електронної густини на іонах кремнію, як це спостерігається в алюмосилікатах.

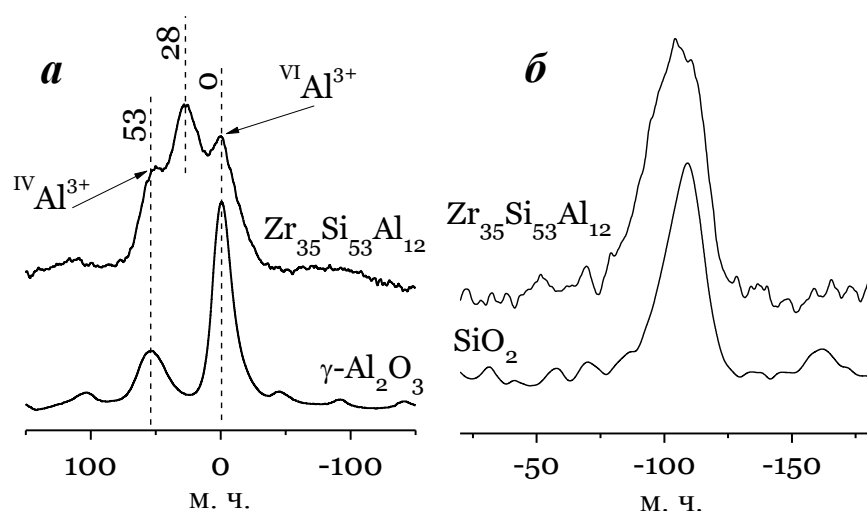


Рис. 8. ^{27}Al MAS ЯМР спектри $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) та ^{29}Si MAS ЯМР спектри $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та SiO_2 (б)

Підвищення енергії зв'язку $Zr\ 3d$ електронів і зниження енергії $Si\ 2p$ та $Al\ 2p$ електронів в РФЕ спектрах $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ (рис. 9) свідчить про частковий зсув електронної густини з атомів цирконію переважно на атоми кремнію, про що також свідчить низькопольовий зсув сигналу Q^4 в ^{29}Si ЯМР спектрах.

Таким чином, надлишковий позитивний заряд на катіонах цирконію в матриці $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ може формувати сильні L-центри із $H_0 = -14,52$.

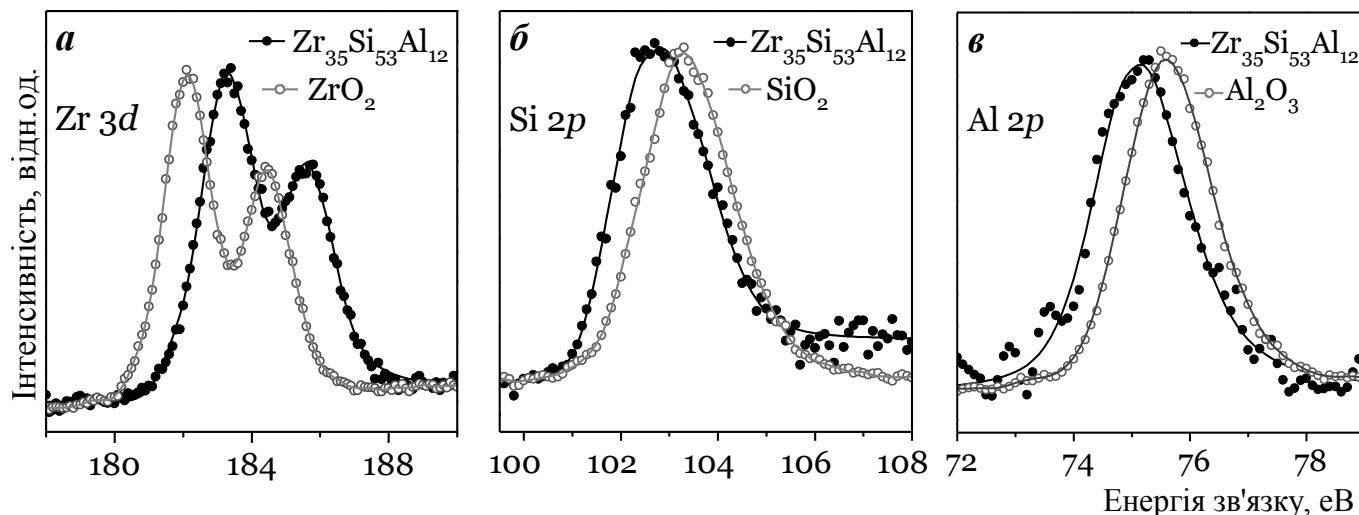


Рис. 9. Рентгенівські фотоелектронні спектри $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, ZrO_2 , SiO_2 та Al_2O_3 (а – $Zr\ 3d$, б – $Si\ 2p$, в – $Al\ 2p$)

Четвертий розділ присвячено дослідженню каталітичної активності синтезованих ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів в реакціях олігомеризації ТГФ, ацилювання МТБЕ ацетангідридом, переетерифікації МТБЕ з етанолом та переацеталізації 1,1-діетоксиетану *n*-бутанолом.

Активність суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду в реакції олігомеризації тетрагідрофурану

Активність суперкислотного $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ в реакції олігомеризації ТГФ порівнювали з активністю в цій реакції сильнокислотного WO_3/ZrO_2-SiO_2 . Слід зазначити, що синтезований зразок $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$, порівняно з WO_3/ZrO_2-SiO_2 ($[НВ] = 1,1$ ммоль/г; $S = 270$ м²/г, $d = 2,8$ нм), характеризується вищим вмістом кислотних центрів, більш розвиненою питомою поверхнею та більшим розміром пор. Сила кислотних центрів $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ оксиду на три порядки вища за WO_3/ZrO_2-SiO_2 ($H_0 = -11,35$) та досягає суперкислотних значень $H_0 = -14,52$.

Найбільший вихід ацетату політетраметиленоксида (ПТМА) (68 %) спостерігався на $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ при 40 °С та $LHSV = 1$ год⁻¹ (табл. 3, рис. 10). При проведенні олігомеризації за вищих температур (50–60 °С), відбувалось швидке закоксування суперкислотного $Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$ та вихід забарвлених олігомерів.

Вплив умов олігомеризації ТГФ на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ каталізаторі

T, °C	LHSV, год ⁻¹	Вихід ПТМА, %	M_n	M_w	M_w/M_n
30	1	60	740	1380	1,8
40	1	68	510	875	1,7
50	1	53	500	800	1,7
40	1,8	65	510	875	1,7
40	2,8	55	545	920	1,7
40	4	44	560	975	1,7
40	6,3	37	555	965	1,7

Одержані результати показують, що суперкислотний $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ забезпечує більший вихід олігомерів порівняно з WO_3/ZrO_2-SiO_2 оксидом при 40 °C (рис. 10). Так, на $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ при LHSV = 1,8 год⁻¹ вихід ПТМА становив 65 мас. %, що втричі вище ніж на WO_3/ZrO_2-SiO_2 (22 %). При цьому утворюються макромолекули із прийнятною для практичного застосування середньочисельною молекулярною масою $M_n = 500-700$ і полідисперсністю $M_w/M_n = 1,7$ (табл. 3).

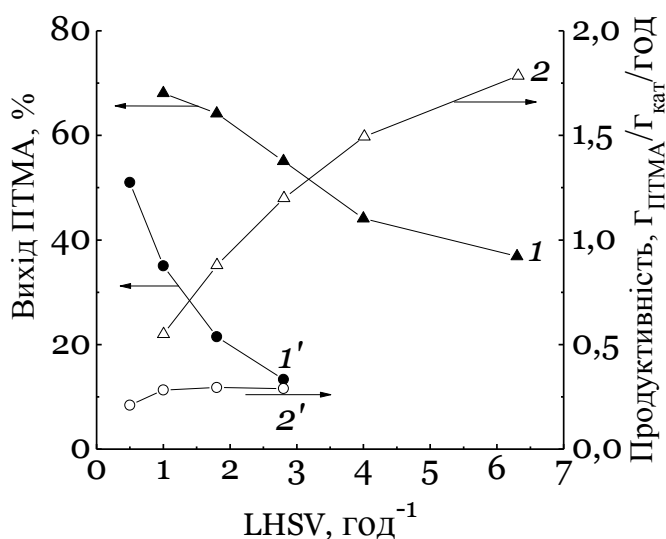
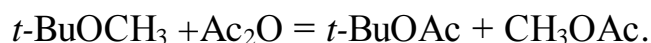


Рис. 10. Вихід (1, 1') та продуктивність (2, 2') за ПТМА на $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (1, 2) та WO_3/ZrO_2-SiO_2 (1', 2') каталізаторах

Також слід зазначити, що $Zr_{35}Si_{55}Al_{12}$ витримує більші навантаження на каталізатор, і його продуктивність сягає 1,2 г ПТМА/Г_{кат}/год за 55 % конверсії ТГФ (рис. 10), що вище за промисловий ZrO_2-SiO_2 каталізатор.

Ацилювання метил-трет-бутилового етеру ацетангідридом

Спираючись на наш досвід по олігомеризації ТГФ в присутності ацетангідриду, ми дослідили ацилювання метил-трет-бутилового етеру, який є багатотоннажним продуктом, з метою одержання важкодоступного трет-бутилацетату за реакцією



Досліджувані $Zr_{33}Si_{67}$ та Amberlyst-15 каталізатори досить ефективно каталізують ацетилювання МТБЕ із 90 – 100 % його конверсією за 40 – 60 °С. Однак, на оксидному каталізаторі досягається більш висока селективність за *трет*-бутилацетатом (*t*-BuOAc) (35 %) в порівнянні із сульфосмолою (25 %). Підвищення температури реакції від 30 до 60 °С приводить до зростання конверсії МТБЕ. При цьому селективність по *t*-BuOAc зменшується, а по метилацетату (MeOAc) – збільшується (рис. 11).

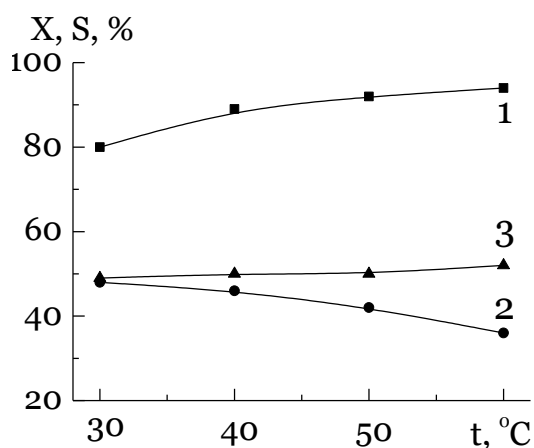
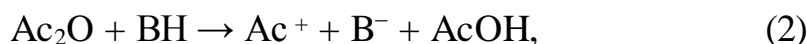


Рис. 11. Конверсія МТБЕ (1) та селективності за *t*-BuOAc (2) і MeOAc (3) на ZrO_2-SiO_2 ($LHSV = 5,9 \text{ год}^{-1}$) за різних температур

При збільшенні об'ємної швидкості подачі рідких реагентів від 0,7 до 20 год^{-1} конверсія знижується лише на 17 % (від 100 до 83 %), але підвищується вихід побічних продуктів – ізобутилена і октена. Продуктивність більш селективного $Zr_{33}Si_{67}$ сягає 16 ммоль *t*-BuOAc/ $\Gamma_{\text{кат}}$ /год та 21 ммоль MeOAc/ $\Gamma_{\text{кат}}$ /год. Після 12 годин роботи $Zr_{33}Si_{67}$ каталізатора при 50 °С конверсія МТБЕ знизилась лише на 3 %, що свідчить про його стабільність.

Процес ацетилювання МТБЕ відноситься до реакцій, що каталізуються кислотами. Початковою стадією є протонування молекул Ac_2O або МТБЕ. Ацетангідрид та МТБЕ характеризуються близькими величинами їх спорідненості до протону (розрахункові значення $PA_{Ac_2O} = 870$ і $PA_{MTBE} = 866$ кДж/моль, експериментальне $PA_{MTBE} = 842$ кДж/моль), що дозволяє припустити їх конкурентне протонування бренстедівськими центрами як ZrO_2-SiO_2 оксиду ($H_0 = -11,35$), так і Amberlyst-15 ($H_0 = -5,6$). Утворення $t-C_4H_9^+$ та Ac^+ катіонів на поверхні твердої кислоти можна представити наступними реакціями:



де BH – кислотні центри однакової сили. Тоді різницю ентальпій цих двох реакцій можна записати як

$$\begin{aligned} \Delta\Delta H_R = \Delta H_{R1} - \Delta H_{R2} = & [\Delta H_f^{OL}{}_{Ac_2O} - \Delta H_f^{OL}{}_{MTBE}] + [\Delta H_f^{OL}{}_{MeOH} - \Delta H_f^{OL}{}_{AcOH}] + \\ & + [\Delta H_f^{OG}{}_{C_4H_9^+} - \Delta H_f^{OG}{}_{Ac^+}] + (Q_a{}_{Ac_2O} - Q_a{}_{MTBE}) + (E_d{}_{MeOH} - E_d{}_{AcOH}) + \Delta Q_c, \end{aligned}$$

де $\Delta H_{fi}^{OL(G)}$ – стандартні ентальпії утворення в рідкій (L) та газовій фазі (G), Q_{ai} та E_{di} – теплоти адсорбції та енергії десорбції учасників реакцій в системі рідка фаза-поверхня каталізатора, ΔQ_c – різниця енергій кулонівського переносу іонів Ac^+ та $t-C_4H_9^+$ з газової фази на поверхню з утворенням іонної пари з кислотним залишком V^- бренстедівського центру. У першому наближенні можна припустити, що основний внесок у $\Delta\Delta H_R$ буде вносити різниця ентальпій утворення учасників реакцій:

$$\Delta\Delta H_R \approx [-625 + 315] + [-251 + 483] + [696 - 657] = -39 \text{ кДж/моль.}$$

Тобто, в даному випадку можна припустити переважне протонування МТБЕ з утворенням *трет*-бутильних катіонів. Згідно отриманих даних, генеровані $t-C_4H_9^+$ катіони здатні реагувати як із ацетангідридом з утворенням двох естерів, так і депротонуватись до ізобутилену.

Таким чином, більш селективний і стабільний ZrO_2-SiO_2 каталізатор забезпечує 80 – 97 % конверсію МТБЕ у *трет*-бутилацетат і метилацетат із 40 – 50 % селективностями при 40 – 50 °С із продуктивністю за *трет*-бутилацетатом 16 ммоль $t-BuOAc/\Gamma_{кат}/год$.

Переетерифікація метил-трет-бутилового етеру з етанолом

Етил-трет-бутиловий етер (ЕТБЕ) є альтернативною високооктановою добавкою до бензину замість МТБЕ, через його нижчу розчинність у воді і легкість, а також легшу біодеградацію. Зважаючи на те, що МТБЕ є багатотоннажним продуктом, переетерифікація цього етеру етанолом може розглядатись як можливий спосіб одержання ЕТБЕ замість традиційного алкілування ізобутилену етанолом.

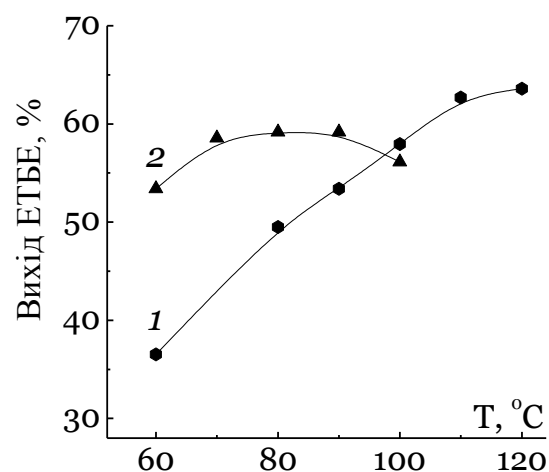
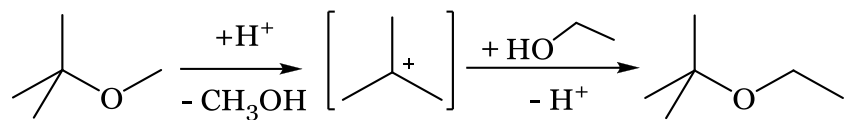


Рис. 12. Вихід ЕТБЕ на ZrO_2-SiO_2 (1) та Dowex DR-2030 (2) за різних температур ($LHSV = 1 \text{ год}^{-1}$, $EtOH/MTBE = 2$)

Результати порівняльного тестування синтезованого $Zr_{33}Si_{67}$ зразка та сульфокатіоніту Dowex DR-2030 показано на рис. 12. На $Zr_{33}Si_{67}$ вихід ЕТБЕ сягає 63 % при 110 °С. При зниженні температури до 70 – 90 °С більший вихід ЕТБЕ (на рівні 59 %) спостерігається на Dowex DR-2030, але при підвищенні температури його активність спадає. (рис. 12). При збільшенні об'ємної швидкості подачі реагентів до 4 год^{-1} продуктивність каталізаторів $Zr_{33}Si_{67}$ та Dowex DR-2030 складає відповідно 3,9 та 8 ммоль ЕТБЕ/ $\Gamma_{кат}/год$. При цьому селективність за ЕТБЕ та конверсія МТБЕ практично не змінюються протягом 6 годин роботи каталізаторів.

МТБЕ характеризується вищим значенням спорідненості до протону (842 кДж/моль), ніж етанол (776 кДж/моль), тому відбувається переважне протонування його молекул В-центрами каталізатора, з наступним формуванням проміжних *трет*-бутильних катіонів, сполучення яких із молекулами етанолу приводить до утворення ЕТБЕ:



Узагальнюючи вище описані результати по перетворенню МТБЕ, можна зробити висновок, що для його протонування достатньо кислотної сили сульфокатіонів ($H_0 = -5,6$). Завдяки більш високій концентрації кислотних центрів, Dowex DR-2030 та Amberlyst-15 (по 4,7 ммоль/г) можуть забезпечувати вищу конверсію в цих процесах, проте вони мають ряд недоліків, таких як низька термічна стійкість та набухання каталізатора. Змішаний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксид, у порівнянні з цими сульфокатіонами, характеризується більш сильними кислотними центрами ($H_0 \geq -11,35$) та високою питомою поверхнею (360 м²/г). В реакції ацетилювання МТБЕ він забезпечує вищу селективність за *трет*-бутилацетатом. Оксидний каталізатор, на відміну від сульфокатіонів, є більш стабільним та може бути регенований шляхом його прожарювання при 550 °С, після чого він повністю відновлює свою активність.

*Переацеталізація 1,1-діетоксиетану *n*-бутанолом*

Синтезований сильнокислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ було протестовано в реакції переацеталізації ацетацеталі бутиловим спиртом для одержання дибутилацеталі ацетальдегіду, як безпечного розчинника та добавки до моторних палив.

В процесі переацеталізації зразок $\text{Zr}_{33}\text{Si}_{67}$ і катіоніт КУ-2.8 проявили близьку активність при 50 °С. Значення конверсії 1,1-діетоксиетану становлять 82 - 84 % (табл. 4). При цьому співвідношення змішаної етилбутилацеталі і дибутилацеталі оцтового альдегіду, одержаних на КУ-2.8 та $\text{Zr}_{33}\text{Si}_{67}$, становить 0,8 до 1.

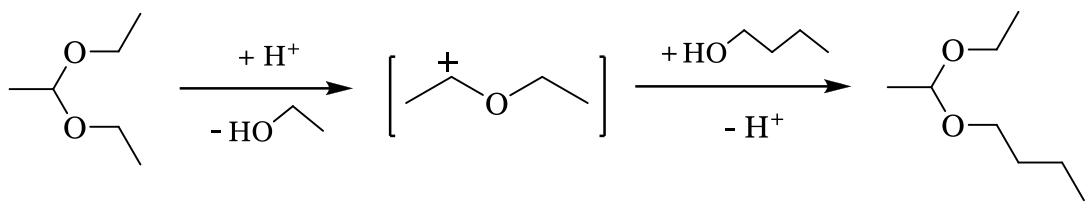
Таблиця 4

Конверсія 1,1-діетоксиетану і селективності утворення ацеталей

($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 = 4$; 50 °С, LHSV = 14 год⁻¹)

Каталізатор	Конверсія, мол. %	Селективність, мол. %	
		етилбутил ацеталь	дибутил ацеталь
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	84	43	57
КУ- 2.8	82	45	55

Враховуючи, що спорідненість до протону молекул 1,1-діетоксиетану є значно вищою (902 кДж/моль), ніж *n*-бутанолу (789 кДж/моль), утворення проміжного карбенієвого іона ацеталі можна представити наступною схемою:



Таким чином, ZrO_2-SiO_2 забезпечує 84 % конверсію 1,1-діетоксиетану при $50^\circ C$ з продуктивністю утворення 1-етокси-1-бутоксиетану та 1,1-дибутоксиетану 28 ммоль $C_8H_{18}O_2/G_{кат}/Год$ та 42 ммоль $C_{10}H_{22}O_2/G_{кат}/Год$.

У п'ятому розділі викладено результати порівняльного тестування синтезованих висококіслотних цирконійсилікатів та промислового лантанвмісного цеолітного катализатора крекінгу в розщепленні вакуумного газойлю на лабораторній установці зі стаціонарним шаром катализатора.

Всі протестовані цирконійсилікатні зразки забезпечили більш високу конверсію газойлю та вихід бензину, ніж промисловий катализатор (табл. 5, рис. 13). Так, зразки $ZrSi$ та $ZrSiAl$ забезпечують більший на 6 – 8 % вихід бензину (табл. 5, рис. 13). При цьому підвищується на 6 – 11 % конверсія вихідного газойлю і значно зменшується кількість залишкового газойлю.

Таблиця 5

Крекінг газойлю на різних катализаторах при $500^\circ C$ та $WHSV = 4 \text{ год}^{-1}$

Катализатор	Конверсія газойлю, X^* , мас.%	Газ, $C_{\leq 4}$, мас.%	Рідка фаза, мас.%	Кокс, мас.%	Бензин у рідкій фазі ($\leq 200^\circ C$), мас.%	Вихід бензину, Y^{**} , мас.%	Залишок газойлю ($> 200^\circ C$), мас.%
$Zr_{50}Si_{50}$	68,9	14,5	77,7	7,8	60,0	46,6	31,1
$Zr_{33}Si_{67}$	69,3	10,3	81,7	8,0	62,4	51,0	30,7
$Zr_{25}Si_{75}$	64,9	14,4	81,0	4,6	56,7	45,9	35,1
$Zr_{20}Si_{80}$	63,5	10,2	84,6	5,2	56,8	48,1	36,5
$Zr_{35}Si_{53}Al_{12}$	65,1	10,1	81,4	8,5	57,1	46,5	34,9
$Zr_{24}Si_{72}Al_4$	69,6	16,5	77,3	6,2	60,7	46,9	30,4
Petromax-50P	57,9	13,8	82,1	4,1	48,7	40,0	42,1
$ZrSi_H65^{***}$	64,5	11,6	82,5	5,9	57,0	47,0	35,5
$ZrSi_H66^{***}$	66,2	12,1	80,2	7,7	57,8	46,4	33,8

* $X = \text{газ, \%} + \text{кокс, \%} + \text{вихід бензину } Y, \%$

** $Y = (\text{рідка фаза, \%} * \text{бензин у рідкій фазі, \%}) / 100$

*** зразки катализаторів одержані з цирконового концентрату

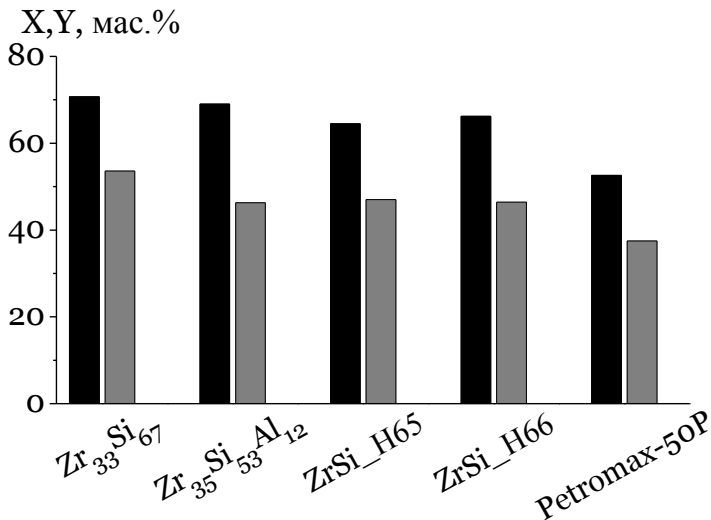


Рис. 13. Конверсія газойлю (■) та вихід бензину (□) на різних катализаторах ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 4\text{ год}^{-1}$)

Зростання виходу бензинової фракції на цирконійсилікатних катализаторах обумовлено більш ефективним перебігом процесу крекінгу завдяки їх високій кислотності. Так, на відміну від Petromax-50P ($H_0 \geq -8,2$), вони містять сильнокислотні центри, які характеризуються значеннями функції Гаммета $-8,2 \geq H_0 \geq -14,52$. Загальна концентрація кислотних центрів в досліджуваних ZrSi зразках (1,0 – 1,7 ммоль/г) є також вищою за цеолітвмісний катализатор (0,7 ммоль/г). Рентгеноаморфні зразки цирконійсилікатів характеризуються більш розвиненою питомою поверхнею (320 – 400 м²/г) та поруватістю ($V_{\text{пор}} = 0,2 - 0,4\text{ см}^3/\text{г}$) у порівнянні з алюмосилікатним катализатором ($S = 125\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,17\text{ см}^3/\text{г}$).

Вихід газів та втрати у вигляді коксу для цирконійсилікатних зразків знаходяться на рівні цеолітного катализатора (табл. 5). З підвищенням температури крекінгу від 480 °C до 530 °C конверсія газойлю зростає, проте одержані результати показують, що температура 500 °C є оптимальною для крекінгу даного вакуумного газойлю на досліджуваних катализаторах. Регенерація зразків шляхом їх прожарювання на повітрі при 680 °C, 90 хв дозволяла зберігати їх стабільну активність після проведення 20 – 25 експериментів.

Аналіз одержаних бензинових фракцій показує, що синтезовані цирконійсилікати продукують більше ізопарафінів та менше ароматичних вуглеводнів ніж алюмосилікатний катализатор (табл. 6). При цьому, розраховане октанове число фракцій, одержаних на цирконійсилікатах, є вищим за бензин, який продукував промисловий алюмосилікат (табл. 6). Серед 262 ідентифікованих за хроматограмами вуглеводнів, найбільший вміст в бензинових фракціях мають *i*-пентан, 2- та 3-метил пентани, 2- та 3-метилгексани, толуол, *m*-ксилол та 1,2,4-триметилбензол.

Склад бензинових фракцій на різних каталізаторах
(500 °С, WHSV = 4 год⁻¹)

Склад, мас. %	Каталізатор		
	Zr ₃₃ Si ₆₇	Zr ₃₅ Si ₅₃ Al ₁₂	Petromax-50P
<i>n</i> -Парафіни	5,4	4,5	3,9
<i>i</i> -Парафіни	43,4	43,5	33,3
Олефіни	12,0	11,1	17,2
Нафтени	13,4	14,0	14,0
Ароматичні	25,9	26,9	31,6
Бензол	0,5	0,6	0,5
ДОЧ	82	82	79

Таким чином, розроблені методики синтезу сильнокислотних змішаних ZrO₂-SiO₂ та ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ оксидів дозволяють одержувати стабільні високоефективні каталізатори для процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу із синтезу сильнокислотних цирконійсилікатів з природного циркону та нового суперкислотного ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ оксиду, які проявляють високу активність в процесах каталітичного крекінгу вакуумного газойлю та олігомеризації тетрагідрофурану.

1. Запропоновано спосіб одержання змішаного ZrO₂-SiO₂ оксиду з концентрату циркону без використання інших джерел Si⁴⁺ та Zr⁴⁺ іонів. Встановлено, що співвідношення Zr⁴⁺/Si⁴⁺ суттєво впливає на концентрацію і силу кислотних центрів в змішаному ZrO₂-SiO₂ оксиді. Показано, що максимальна кислотність в системі ZrO₂-SiO₂ (H₀ = -11,35, [НВ] = 1,7 ммоль/г) досягається при атомному співвідношенні Si/Zr = 2.
2. На основі УФ-Вид спектрів дифузного відбиття адсорбованих індикаторів визначено значення функції кислотності Гаммета для ZrO₂-SiO₂ за підвищених температур. Показано, що H₀ досягає суперкислотних значень ≤ -14,5 за T ≥ 80 °С.
3. Знайдено, що допування матриці ZrO₂-SiO₂ іонами алюмінію приводить до утворення суперкислотних центрів із H₀ = -14,52. Визначено концентраційне поле утворення суперкислотного ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ оксиду із вмістом катіонів 12 ≤ Zr⁴⁺ ≤ 39, 48 ≤ Si⁴⁺ ≤ 72, 3 ≤ Al³⁺ ≤ 31 ат.%. Показано, що формування сильних L-центрів в матриці ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ обумовлено надлишковим позитивним зарядом на катіонах цирконію.

4. Встановлено, що в крекінгу вакуумного газойлю цирконійсилікатні каталізатори, завдяки їх високій кислотності, забезпечують більший на 6 – 8 % вихід бензинової фракції ніж промисловий цеолітний каталізатор.
5. Визначено, що суперкислотний $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ ефективно каталізує олігомеризацію тетрагідрофурану з 68 % виходом ацетату політетраметиленоксида при 40 °С. Продуктивність $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ становить 1,2 г ПТМА/г_{кат}/год, що вище за промисловий $ZrO_2 - SiO_2$ каталізатор.
6. Вперше досліджено реакцію ацилювання метил-*трет*-бутилового етеру оцтовим ангідридом на твердих кислотах для одержання важкодоступного *трет*-бутилацетату. Показано, що $ZrO_2 - SiO_2$ каталізатор забезпечує 80 – 97 % конверсію МТБЕ за 40 – 50 °С.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Inshina E.I.** Hammett function values for mixed $ZrO_2 - SiO_2$ oxide at elevated temperatures / **E.I. Inshina**, D.V. Shistka, G.M. Tel'biz, V.V. Brei // Chem. Phys. Techn. Surface – 2012. – V. 3. – No 4. – P. 395-400.
Здобувачем синтезовано зразки $ZrO_2 - SiO_2$, визначено силу і концентрацію кислотних центрів та встановлено кореляцію між складом і кислотністю одержаних зразків. На основі УФ-Вид спектрів дифузного відбиття адсорбованих на синтезованих зразках індикаторів визначені значення функції кислотності Гаммета для $ZrO_2 - SiO_2$ за підвищених температур.
2. **Иньшина Е.И.** Ацилирование метил-*трет*-бутилового эфира ацетангидридом на кислотных Amberlist-15 и $ZrO_2 - SiO_2$ катализаторах / **Е.И. Иньшина**, В.В. Брей // Теор. Эксперим. Химия. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 305-309.
*Здобувачем виконані каталітичні експерименти з ацилювання метил-*трет*-бутилового етеру ацетангідридом на змішаному $ZrO_2 - SiO_2$ оксиді та каталізаторі Amberlist-15 в проточному режимі, проведено обробку одержаних результатів із визначенням конверсії МТБЕ, селективності і продуктивності за *трет*-бутилацетатом і метилацетатом.*
3. **Иньшина О.И.** Переацетализация 1,1-диэтоксиетану *n*-бутанолом на кислотных катализаторах / С.І. Левицька, **О.И. Иньшина**, В.В. Брей // Каталіз та нафтохімія. – 2014. – № 23. – С. 5-8.
Здобувачем було синтезовано сильнокислотні зразки $ZrO_2 - SiO_2$ та визначено силу і загальну концентрацію кислотних центрів.
4. **Inshina O.** Transesterification of methyl *tert*-butyl ether with ethanol over acidic $ZrO_2 - SiO_2$ oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst / **O. Inshina**, M. Sharanda, V. Brei // Каталіз та нафтохімія. – 2014. – № 23. – С. 76-79.
*Здобувачем проведено порівняння активності синтезованого зразка $ZrO_2 - SiO_2$ та каталізатора Dowex DR-2030 в реакції переетерифікації метил-*трет*-бутилового етеру з етанолом.*

5. **Іньшина О.І.** Каталізатори крекінгу. Цирконійсилікати як альтернатива алюмосилікатам / В.В. Брей, **О.І. Іньшина**, К.М. Хоменко // Хімічна промисловість України. – 2015. – Т. 128. – № 3. – С. 33-37.
Здобувачем синтезовано зразки змішаних оксидів $ZrO_2 - SiO_2$ і $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ з різним співвідношенням катіонів та визначені кислотні параметри досліджуваних каталізаторів. Проведено дистиляцію рідких продуктів крекінгу із визначенням кількості бензинової фракції та конверсії вихідного газойлю.
6. **Іньшина О.І.** Новий суперкислотний $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану / **О.І. Іньшина**, Г.М. Тельбіз, В.В. Брей // Доповіді НАН України. – 2015. – № 10. – С. 49-54.
Здобувачем синтезовано зразки $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ оксиду з різним співвідношенням катіонів та побудовано трикомпонентну діаграму впливу складу $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ на силу його кислотних центрів. Виконані каталітичні експерименти з олігомеризації тетрагідрофурану на суперкислотному $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ та проведено порівняння його активності щодо виходу ПТМА з активністю сильнокислотного $WO_3/ZrO_2 - SiO_2$.
7. Пат. Україна (2016) B01J29/08; B01J37/00; C10G11/00, 11/05. Спосіб одержання цирконійсилікатного каталізатора крекінгу вакуумного газойлю / В.В. Брей, С.В. Прудіус, **О.І. Іньшина**, К.М. Хоменко; заявник та власник патенту Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України – № U 2016 04724; заявл. 28.04.2016.
Здобувачем синтезовано зразки цирконійсилікатів та проведено дистиляцію рідких продуктів крекінгу із визначенням кількості бензинової фракції та конверсії вихідного газойлю
8. **Іньшина О.І.** Синтез мезопоруватої твердої кислоти $ZrO_2 - SiO_2$ / **О.І. Іньшина** // XII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Сучасні проблеми хімії» (18-20 травня 2011, Київ): тези доп. – Київ, 2011. – С. 132.
9. **Inshina E.I.** Hammett function values for mixed $ZrO_2 - SiO_2$ oxide at elevated temperatures / **E.I. Inshina**, D.V. Shistka, V.V. Brei // XIII Ukrainian – Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (September 11-14, 2012, Kyiv, Pushcha-Vodica): book of abstracts. – K., 2012, – P. 35.
10. **Іньшина Е.И.** Ацилирование метил-*трет*-бутилового эфира ацетангидридом на кислотных катализаторах / **Е.И. Іньшина**, В.В. Брей // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (15-17 травня, 2013, Київ): тези доп. – К., 2013. – С. 202.
11. **Inshina O.I.** Comparison of the zirconium-silicate and zeolite catalysts in crecking of vacuum gas oil / V.V. Brei, **O.I. Inshina**, K.M. Khomenko // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (19-24 травня, 2014, Львів): тези доп. – Львів, 2014. – С. 18.
12. **Inshina O.I.** Comparative testing of the zirconium-silicate and industrial zeolite catalysts in cracking of vacuum gas oil / V.V. Brei, **O.I. Inshina**, K.M. Khomenko //

XIV Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications (September 9-13, 2014, Zakopane, Poland): book of abstracts. – Lublin, 2014, – P. 16.

13. **Іньшина О.І.** Синтез та дослідження суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду / **О.І. Іньшина**, Г.М. Тельбіз, О.М. Кордубан, В.В. Брей // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (29-30 березня, 2016, Вінниця): тези доп. – Вінниця, 2016. – С. 140.
14. **Inshina O.I.** Silica-zirconia cracking catalyst as an alternative to aluminosilicates / S.V. Prudius, **O.I. Inshina**, K.M. Khomenko, V.V. Brei // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (16-21 травня, 2016, Львів): тези доп. – Львів, 2016. – С. 78.

АНОТАЦІЯ

Іньшина О.І. Синтез та каталітичні властивості сильнокислотних ZrO_2-SiO_2 і $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія, – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена розробці стабільних висококислотних каталізаторів на основі змішаних ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидів для крекінгу вакуумного газойлю, олігомеризації тетрагідрофурану (ТГФ), ацилювання і переетерифікації метил-*трет*-бутилового етеру (МТБЕ).

Запропоновано спосіб одержання змішаного ZrO_2-SiO_2 оксиду з концентрату циркону Малишевського родовища (Україна), без використання інших джерел Si^{4+} та Zr^{4+} іонів. Встановлено, що в крекінзі вакуумного газойлю ($500\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 4\text{ год}^{-1}$) цирконійсилікатні каталізатори забезпечують більший на 6–8 % вихід бензинової фракції, ніж промисловий цеолітний каталізатор, внаслідок їх більшої кислотності ($H_0 \geq -11,35$, $[HB] = 1,7\text{ ммоль/г}$). Синтезовані цирконійсилікати продукують більше ізопарафінів та менше ароматичних вуглеводнів, ніж алюмосилікатний каталізатор.

На основі УФ-Вид спектрів дифузного відбиття адсорбованих індикаторів визначено значення функції кислотності Гаммета для ZrO_2-SiO_2 за підвищених температур. Показано, що H_0 досягає суперкислотних значень $\leq -14,5$ за $T \geq 80\text{ }^\circ\text{C}$.

Знайдено, що допування матриці ZrO_2-SiO_2 іонами алюмінію приводить до утворення суперкислотних центрів із $H_0 = -14,52$. На основі 56 синтезованих зразків з різним співвідношенням катіонів побудовано трикомпонентну діаграму впливу складу $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ зразків на силу їх кислотних центрів. Визначено концентраційне поле утворення суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду із вмістом катіонів $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$, ат%. Підвищення енергії зв'язку $Zr\ 3d$ електронів і зниження енергії $Si\ 2p$ та $Al\ 2p$ електронів в РФЕ спектрах

суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ свідчить про частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та алюмінію, що також підтверджується низькопольовим зсувом сигналу Q^4 в ^{29}Si ЯМР спектрах. Надлишковий позитивний заряд на катіонах цирконію в матриці $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ обумовлює утворення сильних L-центрів, які фіксуються в ІЧ спектрі адсорбованого дейтероацетонітрилу як короткохвильовий зсув $\nu_{C=N}$ при 2330 см^{-1} .

Визначено, що суперкислотний $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ефективно каталізує олігомеризацію тетрагідрофурану з 68 % виходом ацетату політетраметиленоксида при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Запропоновано ZrO_2-SiO_2 каталізатор для ацилювання метил-*трет*-бутилового етеру ацетангідридом при $50\text{ }^\circ\text{C}$ для одержання важкодоступного *трет*-бутилацетату.

Ключові слова: кислотний каталіз, тверді суперкислоти, крекінг газойлю, олігомеризація тетрагідрофурану

АННОТАЦИЯ

Иньшина Е.И. Синтез и каталитические свойства сильнокислотных ZrO_2-SiO_2 и $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия и углехимия, – Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена разработке стабильных высококислотных катализаторов на основе смешанных ZrO_2-SiO_2 и $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксидов для крекинга вакуумного газойля, олигомеризации тетрагидрофурана (ТГФ), ацилирования и перезетерификации метил *трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

Предложен способ получения смешанного ZrO_2-SiO_2 оксида из концентрата циркона Малышевского месторождения (Украина), без использования других источников Si^{4+} и Zr^{4+} ионов. Установлено, что в крекинге вакуумного газойля ($500\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 4\text{ ч}^{-1}$) цирконийсиликатные катализаторы обеспечивают больше на 6 – 8 % выход бензиновой фракции, чем промышленный цеолитный катализатор, вследствие их большей кислотности ($H_0 \geq -11,35$, $[H^+] = 1,7\text{ ммоль/г}$). Синтезированные цирконийсиликаты производят больше изопарафинов и меньше ароматических углеводородов, чем алюмосиликатный катализатор.

На основе УФ-Вид спектров диффузного отражения адсорбированных индикаторов определены значения функции кислотности Гаммета для ZrO_2-SiO_2 при повышенных температурах. Показано, что H_0 достигает суперкислотных значений $\leq -14,5$ при $T \geq 80\text{ }^\circ\text{C}$.

Найдено, что допирование матрицы ZrO_2-SiO_2 ионами алюминия приводит к образованию суперкислотных центров с $H_0 = -14,52$. На основе 56 синтезированных образцов с различным соотношением катионов построено трехкомпонентную диаграмму влияния состава $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ образцов на силу их кислотных

центров. Определено концентрационное поле образования суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксида с содержанием катионов $12 \leq Zr^{4+} \leq 39$, $48 \leq Si^{4+} \leq 72$, $3 \leq Al^{3+} \leq 31$ ат%. Повышение энергии связи $Zr 3d$ электронов и снижение энергии $Si 2p$ и $Al 2p$ электронов в РФЭ спектрах суперкислотного $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ свидетельствует о частичном смещении электронной плотности с атомов циркония на атомы кремния и алюминия, что также подтверждается низкополевым сдвигом сигнала Q^4 в ^{29}Si ЯМР спектрах. Избыточный положительный заряд на катионах циркония в матрице $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ обуславливает образование сильных L-центров, которые фиксируются в ИК спектре адсорбированного дейтероацетонитрила как коротковолновой сдвиг $\nu_{C\equiv N}$ при 2330 cm^{-1} .

Определено, что суперкислотный $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ эффективно катализирует олигомеризацию тетрагидрофурана с 68 % выходом ацетата политетраметиленоксида при $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Предложен ZrO_2-SiO_2 катализатор для ацилирования метил *трет*-бутилового эфира ацетангидридом при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ для получения труднодоступного *трет*-бутилацетата.

Ключевые слова: кислотный катализ, твердые суперкислоты, крекинг газойля, олигомеризация тетрагидрофурана

SUMMARY

Inshina O.I. Synthesis and catalytic properties of strongly acidic ZrO_2-SiO_2 and $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ oxides. – A manuscript.

Thesis for the candidate degree in chemical sciences, specialty 02.00.13 – petrochemistry and coal chemistry. – Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016.

Thesis devoted to developing of stable strong acid catalysts based on mixed ZrO_2-SiO_2 and $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ oxides for the cracking of vacuum gas oil, tetrahydrofuran (THF) oligomerization, transesterification and acylation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE).

A method for producing strong acid mixed ZrO_2-SiO_2 oxide from zircon concentrate (Malyshevsky deposit, Ukraine) without using other sources of Si^{4+} and Zr^{4+} ions was proposed. It was found that zirconosilicate catalysts provide higher yield of gasoline fraction on 6–8 % than industrial zeolite catalyst during vacuum gas oil cracking ($500 \text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$). The high cracking ability of ZrSi samples is explained by their higher acidity ($H_0 \geq -11.35$, $[HB] = 1.7 \text{ mmol/g}$). Gasoline fraction formed over ZrSi catalyst contains more *i*-alkanes and less aromatics (RON = 82) in comparison to aluminosilicate gasoline (RON = 79). The zirconosilicate catalyst recovers its initial activity after regeneration at $680 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 min.

The Hammett acidity function values for ZrO_2 - SiO_2 oxide were determined based on the UV-Vis diffuse reflectance spectra of adsorbed indicators at elevated temperatures. It was shown that the acidity achieves the superacid values of $H_0 \leq -14.5$ at $T \geq 85$ °C.

It was found that at a doping of ZrO_2 - SiO_2 with Al^{3+} ions the strength of acid sites of ternary ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 oxide increases on three order to $H_0 = -14.52$. Based on 56 synthesized samples with different cations ratio the ternary diagram of the effect of Zr:Si:Al ratio on acid strength of ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 was plotted. It was determined that superacid sites in are formed at $12 \leq \text{Zr}^{4+} \leq 39$, $48 \leq \text{Si}^{4+} \leq 72$, $3 \leq \text{Al}^{3+} \leq 31$ at.%. ZrSiAl oxide with content of Zr^{4+} and Al^{3+} less than 40 at.% have high surface area (300 – 400 m^2/g), medium pore diameter (3 – 5 nm) and acid site concentration of 1.0 – 1.4 mmol/g. According to IR spectra of adsorbed pyridine and acetonitrile- D_3 , acidic B- and strong L-sites are present on ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 surface. The observed high-energy shift of Zr $3d_{5/2}$ peak and decreased binding energy of Si $2p$ and Al $2p$ in the XPS spectra of superacid $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$ sample indicate that the electron density transfers from zirconium to silicon and aluminum atoms. That is agreed with the low-field shift of ^{29}Si MAS NMR Q^4 signal of $\text{Zr}_{35}\text{Si}_{53}\text{Al}_{12}$. Induced positive charge on zirconium ions in ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 matrix could form strong L-sites with $H_0 = -14.52$. Adsorption of CD_3CN molecules on these sites results in short-wave shift of $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ to 2330 cm^{-1} .

It was determined, that superacid ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 efficiently catalyzes the oligomerization of tetrahydrofuran in the presence of acetanhydride with 68 % yield of polytetramethyleneglycol acetate at 40 °C. Space-time-yield of PTMA oligomers reaches 1.2 $\text{g}_{\text{PTMA}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ that is higher than over industrial ZrO_2 - SiO_2 catalyst.

The ZrO_2 - SiO_2 catalyst for synthesis of *tert*-butyl acetate via acylation of methyl *tert*-butyl ether with acetic anhydride at 50 °C was proposed.

Key words: acid catalysis, solid superacid, gas oil cracking, polymerization of tetrahydrofuran