

УДК 543.429.22: 543.429.23: 544.723: 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR20170115

Кислотные центры поверхности катализаторов олигомеризации легких олефинов $B_2O_3-Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ по данным метода ЭПР-спектроскопии спиновых зондов

В. Л. ЮРПАЛОВ¹, В. А. ДРОЗДОВ^{1,2}, Т. Р. КАРПОВА¹, А. В. ЛАВРЕНОВ¹¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

E-mail: yurpalov@mail.ru

²Омский научный центр Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

Аннотация

Методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов исследована кислотность серии боратсодержащего оксида алюминия с содержанием B_2O_3 2.0–31.4 мас. % (катализатора олигомеризации бутенов) и получаемого на его основе никельсодержащего катализатора олигомеризации этена. Обнаружены корреляции каталитических свойств и количества адсорбированного никеля с концентрацией брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), определенных с помощью молекул-зондов перилена: при увеличении концентрации определяемых периленом БКЦ в системах повышается степень превращения бутенов, увеличивается выход продуктов олигомеризации и количество адсорбированного никеля.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид алюминия, ЭПР-спектроскопия спиновых зондов, ЯМР твердого тела, брэнстедовские кислотные центры

ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксида алюминия находят широкое применение в современных каталитических процессах и технологиях, требующих участия кислотных центров. Важным для таких катализаторов является количество и соотношение кислотных центров разной природы на их поверхности: брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), которые определяют выходы и селективность образования целевых и побочных продуктов в условиях каталитических процессов. Модифицирование поверхности оксида алюминия различными анионами обычно применяют для регулирования кислотных свойств исходного Al_2O_3 с целью получения систем, содержащих необходимое число ЛКЦ или БКЦ определенной силы на поверхности. Известно, что путем

модифицирования оксида алюминия борной кислотой можно получать катализаторы с высокой каталитической активностью в кислотно-контролируемых реакциях олигомеризации бутенов [1], дегидратации спиртов [2], изомеризации олефинов [3, 4] и др. Однако противоречивые данные о кислотных свойствах боратсодержащего оксида алюминия, в том числе о соотношении ЛКЦ и БКЦ [5, 6], определяют актуальность изучения кислотных центров поверхности и их роли в катализе.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов – удобный метод исследования поверхности гетерогенных катализаторов, который обеспечивает качественной и количественной информацией о кислотных центрах различной природы [7–9]. Высокочувствительный метод ЭПР позволяет относительно быстро исследовать многочисленные серии каталитических образ-

цов, используемых для широкого круга процессов в катализе.

В рамках данной работы методом ЭПР спиновых зондов исследовано влияние содержания оксида бора в боратсодержащем оксиде алюминия на тип и концентрацию кислотных центров получаемых систем с помощью нитроксильного радикала ТЕМПО, а также антрацена и перилена в качестве молекул-зондов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и подготовка образцов к спектроскопическим исследованиям

Для получения образцов боратсодержащего оксида алюминия $B_2O_3-Al_2O_3$ (ВА) (табл. 1) псевдобемит обрабатывали водными растворами ортоборной кислоты при температуре 90 °С, затем высушивали при 120 °С и прокаливали при 550 °С. Образцы $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ (NiO/ВА) готовили адсорбционным методом (см. табл. 1) на носителях с содержанием B_2O_3 0–30 мас. % в условиях избытка водного раствора $Ni(NO_3)_2$. После промывания образцов водой до отрицательной реакции на Ni^{2+} их высушивали при 120 °С и прокаливали при 500 °С. Подробные методики приготовления систем ВА и NiO/ВА изложены в [10].

Перед началом спектроскопических исследований образцы активировали путем прокаливания серии навесок на воздухе в кварцевых ампулах при 500 °С и после охлаждения в эксикаторе обрабатывали раствором зонда: 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) в гексане (концентрация зонда $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л),

а также антраценом или периленом в толуоле (концентрация зондов $5 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно).

Процедура обработки включала добавление 0.5 мл раствора зонда к каждому образцу и последующую продувку ампул сухим азотом. Ампулы с ТЕМПО выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч и регистрировали ЭПР-спектры. В случае антрацена и перилена определяли концентрацию катион-радикалов, образующихся в течение первого часа после добавления раствора зонда.

Спектроскопические исследования

ЭПР-измерения выполняли при температуре 25 °С на спектрометре Bruker EMXplus (Bruker, Германия), работающем в X-диапазоне (~9.7 ГГц), с использованием сдвоенного резонатора ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения 2.0 мВт с частотой модуляции 100 кГц и амплитудой модуляции 1.0 Гс. Для количественного анализа использовали эталоны для ЭПР-спектроскопии на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов $1.44 \cdot 10^{16}$ и $1.35 \cdot 10^{18}$. Для определения g -факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 с паспортным значением $g = 1.9800 \pm 0.0006$. Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с применением программы WinEPR Processing, моделирование спектров проводили в программе WinEPR SimFonia.

ЯМР-спектры на ядрах 1H записаны на спектрометре Bruker Avances 400 (Bruker, 400 МГц) с твердотельным детектором для прока-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав и удельная поверхность серии исследованных образцов боратсодержащего оксида алюминия (ВА) и никельсодержащего катализатора, полученного на его основе (NiO/ВА)

| Образцы | Содержание B_2O_3 , мас. % | | $S_{уд}$, м ² /г | Образцы | Содержание Ni, мас. % |
|---------|------------------------------|----------|------------------------------|-----------|-----------------------|
| | Номинальное | Реальное | | | |
| ВА-0 | – | – | 219±4 | NiO/ВА-0 | 0.54 |
| ВА-2 | 2 | 2.0 | 254±5 | NiO/ВА-2 | 0.93 |
| ВА-5 | 5 | 4.6 | 292±6 | NiO/ВА-5 | 1.47 |
| ВА-10 | 10 | 9.7 | 257±5 | NiO/ВА-10 | 1.85 |
| ВА-15 | 15 | 13.6 | 228±5 | NiO/ВА-15 | 3.12 |
| ВА-20 | 20 | 18.8 | 210±4 | NiO/ВА-20 | 2.73 |
| ВА-30 | 30 | 31.4 | 168±3 | NiO/ВА-30 | 1.71 |

ленных при 500 °С образцов при вращении ампулы под магическим углом с частотой ~10 кГц.

Исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН, Омск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типы кислотных центров в системах ВА и NiO/ВА по данным применения нитроксильного радикала ТЕМПО

В работах [11, 12] мы подробно исследовали особенности поведения классических ЭПР-зондов для изучения ЛКЦ и БКЦ – нитроксильных радикалов пиперидинового ряда – в системах схожего химического состава боратсодержащего оксида алюминия (0–30 мас. % V_2O_5), синтезированных смешением псевдобемита и твердой ортоборной кислоты [13]. На основании анализа полученных результатов с применением моделирования спектров ЭПР комплексов ТЕМПО–ЛКЦ и ТЕМПО–БКЦ установлено, что для всей серии, от чистого оксида алюминия до ВА с содержанием оксида бора 27.5 мас. %, характерно постепенное увеличение вклада БКЦ при повышении содержания V_2O_5 .

Применив аналогичный подход к исследованной в данной работе серии ВА, мы выявили сходство полученных результатов с упомянутыми исследованиями. Таким образом, разные способы введения борной кислоты (водный раствор или твердый порошок) одинаково влияют на кислотные свойства поверхности получаемых образцов, способствуя формированию практически только БКЦ при содержании оксида бора более 15 мас. %.

Примечательно, что при нанесении катионов никеля на поверхность ВА вид получаемых спектров ТЕМПО после его адсорбции на поверхности не изменяется по сравнению с исходным ВА. Однако в системе после введения зонда для различных образцов от 6 до 20 ч большой вклад в спектр ЭПР вносил несвязанный радикал (уширенный триплет с $A_N = 15.6$ Гс), в то время как в исходном ВА уже в течение первого часа весь радикал связывался с ЛКЦ или БКЦ. Вероятно, подобное поведение связано со значительно меньшим количеством кислотных центров в NiO/ВА и их

преимущественной локализацией на внутренней поверхности образцов, что в совокупности усложняет доступ к ним молекул-зондов.

Определение концентрации кислотных центров Бренстеда (БКЦ) в системах ВА и NiO/ВА методом зондовой ЭПР с молекулами антрацена и перилена

Молекулы антрацена и перилена образуют стабильные катион-радикалы при адсорбции на поверхности оксидных катализаторов [14], аналогичные парамагнитным молекулам, наблюдаемым при действии концентрированной серной кислоты на перилен [14]. Образование катион-радикалов перилена и антрацена при адсорбции на поверхности чистого и модифицированного оксида алюминия связывают с процессами взаимодействия данных молекул с акцепторными центрами поверхности, в частности, с льюисовскими (ЛКЦ) и бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) [8]. Известно, что реакция молекулы и зонда основана на одноэлектронном переносе (SET – single-electron transfer) и требует наличия молекул кислорода в системе [8, 15, 16]. В то же время пока нет единого мнения касательно участия преимущественно ЛКЦ или БКЦ во взаимодействии с ароматическими молекулами-зондами. Однако результаты работ последних лет [9, 11, 12] и данные исследований дополнительными физическими методами, а также корреляции с известными каталитическими реакциями позволяют предположить, что именно БКЦ поверхности ответственны за образование катион-радикалов данных ароматических молекул. Таким образом, использование антрацена и перилена в качестве ЭПР-зондов может стать удобным методом оценки силы и концентрации БКЦ в каталитических системах.

Экспериментальные ЭПР-спектры перилена и антрацена, адсорбированных на ВА-30, имеют схожий вид со спектрами, полученными при действии на молекулы-зонды 90 % H_2SO_4 (рис. 1). Однако линии спектра адсорбированного на поверхности твердой фазы ВА катион-радикала значительно уширяются (более чем на порядок по сравнению с гомогенной системой) вследствие анизотропии магнитного момента неспаренного электрона,

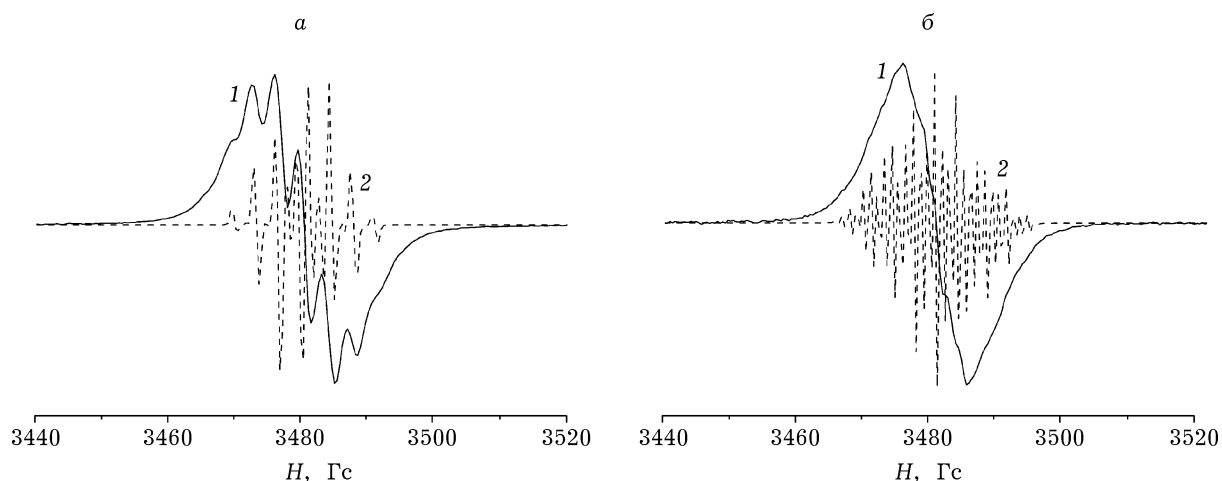


Рис. 1. Спектры ЭПР катион-радикалов перилена (а) и антрацена (б), образующихся при адсорбции из растворов в толуоле на ВА-30, прокаленном при 500 °С (1), и в 90 % растворе H_2SO_4 (2).

а также диполь-дипольного взаимодействия соседних радикалов. Если в случае гомогенной системы экспериментально определенные параметры спектра (g -фактор, КСТВ с протонами) хорошо совпадают с рассчитанными и полученными другими исследователями для перилена [17] и антрацена [18], то в случае гетерогенной системы анализ сверхтонкой структуры (СТС) спектра усложняется уширением линий. Отчасти проблему в случае перилена удалось решить в работе [17], где использовали метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) для определения КСТВ с протонами. В текущей работе на основании констант (g -фактор, КСТВ), рассчитанных из спектров в серной кислоте, с применением моделирования получены теоретические спектры, хо-

рошо совпадающие с экспериментальными для ВА-30 (рис. 2) и литературными данными, как для перилена, так и для антрацена.

Определение концентрации катион-радикалов перилена и антрацена, образующихся в результате взаимодействия с БКЦ поверхности каждого из исследованных образцов ВА и NiO/ВА, показало, что их зависимость от содержания B_2O_3 в каждом случае имеет экстремальный характер (рис. 3) с максимумом в области содержания оксида бора 20 мас. %.

При содержании B_2O_3 в ВА менее 20 мас. % наблюдается практически линейное увеличение концентрации катион-радикалов (рис. 3), как перилена, так и антрацена, что, вероятно, связано с увеличением количества образующихся боратных структур (БКЦ) на

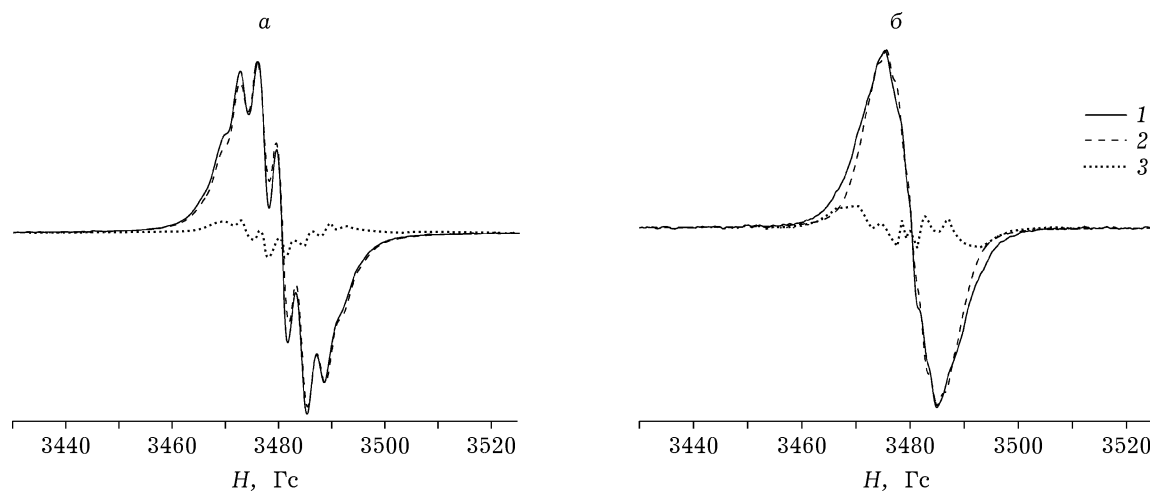


Рис. 2. ЭПР-спектры катион-радикалов перилена (а) и антрацена (б), образующихся при адсорбции на прокаленной при 500 °С системе ВА-30: 1 – экспериментальные, 2 – расчетные, 3 – разность спектров.

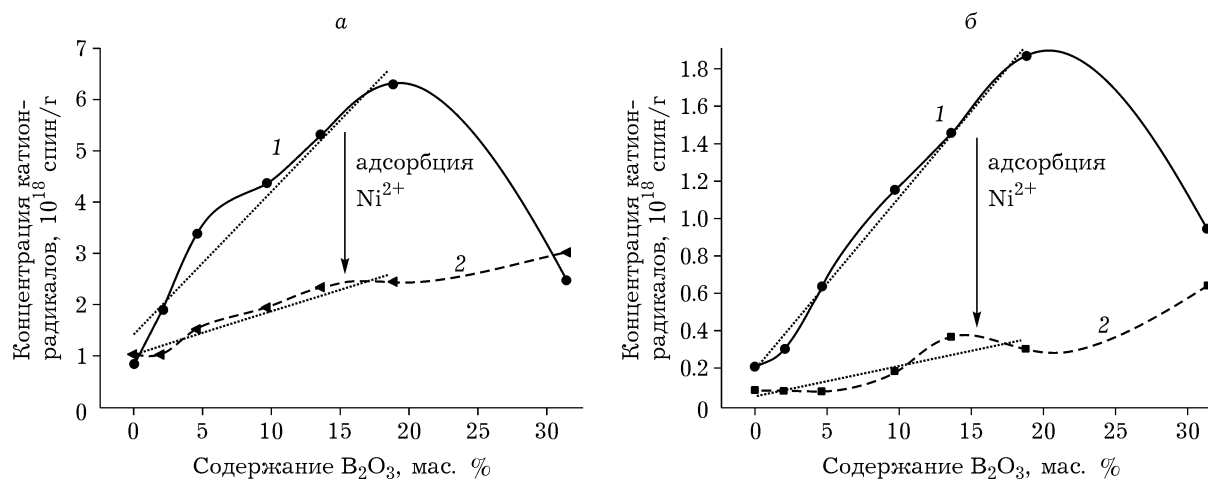


Рис. 3. Концентрации катион-радикалов, образующихся при адсорбции перилена (а) и антрацена (б) из растворов в толуоле на поверхности прокаленных при 500 °С образцов ВА (1) и NiO/ВА (2), в зависимости от содержания оксида бора.

поверхности. Снижение концентрации катион-радикалов для ВА-30 может объясняться формированием конденсированных боратных структур на поверхности, которые уже не обладают бренстедовской кислотностью [10].

Следует отметить, что в образцах с нанесенным никелем (NiO/ВА) концентрация БКЦ, определенная периленом и антраценом (см. рис. 3, кривые 2), значительно ниже, чем в исходном ВА. Очевидно, это связано с участием определяемых БКЦ в адсорбции катионов никеля по механизму ионного обмена [10]. Данные метода ЯМР 1H (рис. 4) также показывают, что в образцах с нанесенным никелем интенсивность сигналов “кислых” протонов в области 1–5 м. д. значительно снижается в сравнении с исходным ВА, что также подтверждает предположение об участии БКЦ в ионном обмене.

Сопоставление количества адсорбированного никеля с концентрацией катион-радикалов перилена в исходном ВА (рис. 5), отражающих концентрацию БКЦ, также указывает на практически линейную корреляцию.

Сопоставление определенной периленом концентрации БКЦ в системе ВА с результатами каталитических экспериментов в реакции олигомеризации бутенов

Катализаторы, обладающие бренстедовской кислотностью, проявляют активность в

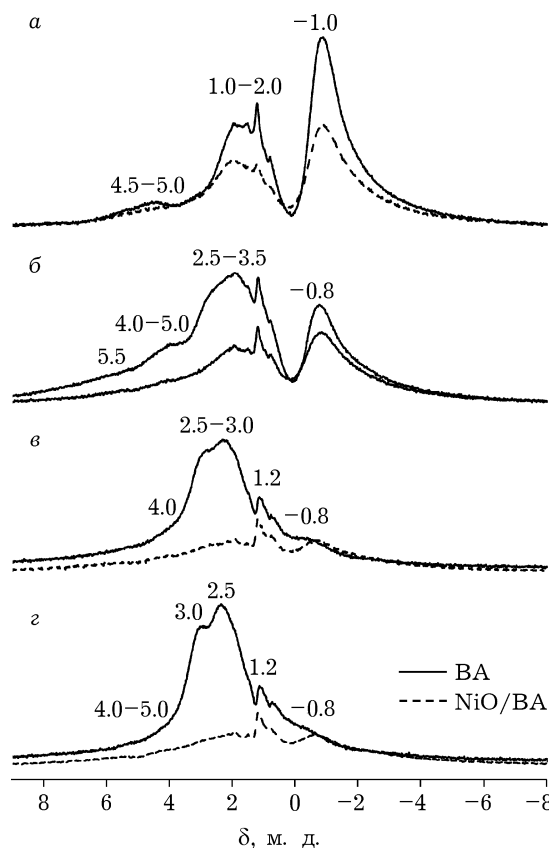


Рис. 4. Спектры ЯМР 1H прокаленных при 500 °С образцов ВА-0 (а), ВА-5 (б), ВА-15 (в), ВА-20 (г) до нанесения Ni^{2+} и после его нанесения (NiO/ВА).

реакциях олигомеризации олефинов по катионному механизму с участием протонов – БКЦ [19, 20]. Наиболее подходящими активными центрами для проведения процесса яв-

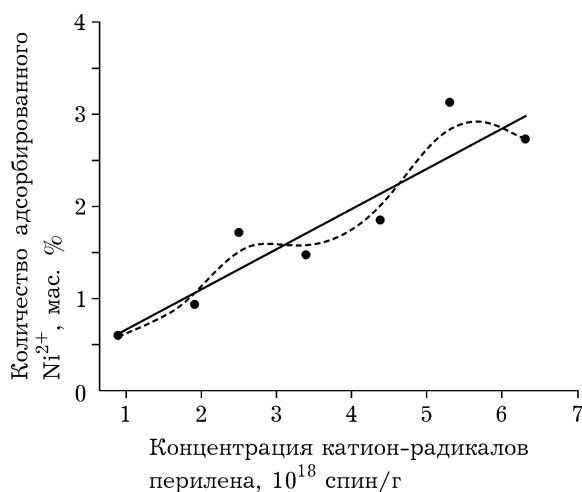


Рис. 5. Количество адсорбированного Ni^{2+} на поверхности образцов ВА в зависимости от концентрации катион-радикалов перилена в исходном ВА.

ляются БКЦ слабой и средней силы, в то время как в случае сильных БКЦ и ЛКЦ инициируются нежелательные побочные процессы, например, крекинг исходных реактантов или олигомерных продуктов. Таким образом, можно ожидать, что образцы с наибольшей концентрацией катион-радикалов будут проявлять более высокую активность.

Для определения роли БКЦ средней и слабой силы результаты каталитических экспериментов системы ВА [1] в реакции олигоме-

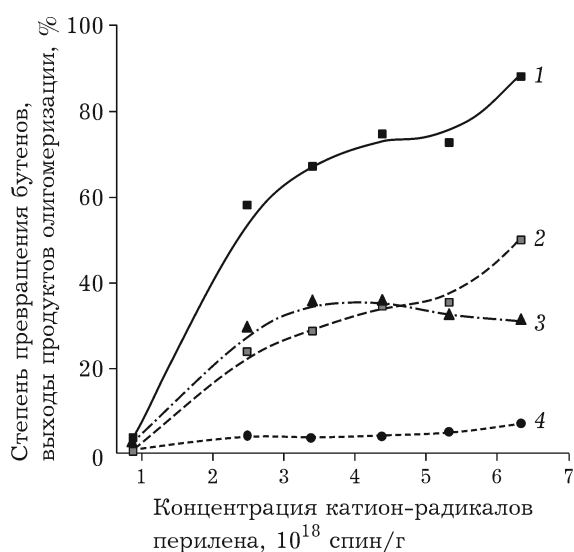


Рис. 6. Степень превращения (1) бутенов в реакции олигомеризации и выходы углеводородов (2–4) в зависимости от концентрации катион-радикалов перилена, образующихся при адсорбции на ВА: 2 – C_{9+} , 3 – C_8 , 4 – $\text{C}_1\text{--C}_4$.

ризации бутенов сопоставлены с результатами определения концентрации БКЦ с периленом в качестве зонда. Установлено, что степень превращения бутена увеличивается с ростом концентрации катион-радикалов перилена (рис. 6, кривая 1), для значений более $6 \cdot 10^{18}$ спин/г степень превращения достигает 80–90 %. Выход целевых продуктов олигомеризации, углеводородов C_{9+} (кривая 2) и C_8 (кривая 3) также растет с увеличением концентрации катион-радикалов перилена. При этом выход продуктов крекинга C_5 (кривая 4) не превышает 8 % и практически не зависит от концентрации катион-радикалов перилена.

Очевидно, что БКЦ, определяемые как концентрация катион-радикалов перилена, участвуют в проведении реакции олигомеризации бутенов. Рост концентрации определяемых БКЦ в системах способствует образованию большего количества активных центров в реакции и, как следствие, повышению выхода целевых продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря способности образовывать катион-радикалы при взаимодействии с кислотными центрами различной силы, антрацен и перилен в виде растворов представляют собой удобные спиновые зонды для ЭПР-спектроскопии при исследовании акцепторных центров поверхности боратсодержащего оксида алюминия и, в перспективе, — других анион-содержащих систем на основе оксида алюминия.

Очевидно, что регистрируемые антраценом и периленом кислотные центры имеют брэнстедовскую природу, что подтверждается следующими фактами: симбатная зависимость концентрации катион-радикалов и содержания оксида бора в системах, уменьшение числа катион-радикалов после адсорбции никеля, наличие СТС в спектрах перилена, а также хорошее согласование с результатами, полученными при использовании ТЕМПО. Наличие корреляций концентрации катион-радикалов перилена с выходами целевых олигомерных продуктов в реакции олигомеризации бутенов, требующей присутствия БКЦ в катализаторах, также служат косвенным подтверждением брэнстедовской природы опре-

деляемых акцепторных центров, которые, вероятно, являются активными центрами в рассмотренной реакции.

Полученные корреляции степени превращения бутенов и выходов продуктов олигомеризации с концентрацией БКЦ, определенной как количество катион-радикалов перилена, могут не только объяснять различную активность катализаторов в серии, но и служить методом экспресс-оценки активности других систем на основе оксида алюминия в условиях данной реакции.

Авторы выражают благодарность И. А. Кириллю (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) за предоставление ТЕМПО, а также С. Н. Евдокимову (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) за помощь в проведении ЯМР-эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 1. С. 87–95.
- 2 Jun K.-W., Lee H.-S., Roh H.-S., Park S.-E. // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2002. Vol. 23, No. 6. P. 803–806.
- 3 Comelli P. A. // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 122. P. 302–309.
- 4 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A. // *Appl. Catal. A.* 1998. Vol. 170. P. 159–168.
- 5 Satsuma A., Kamiya Y., Westi Y., Hattori T. // *Appl. Catal. A.* 2000. Vol. 194–195. P. 253–263.
- 6 Duarte de Farias A. M., Lavogade Esteves A. M., Ziarelli F., Caldarelli S., Fraga M. A., Appel L. G. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 227. P. 132–138.
- 7 Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К. // *Усп. химии.* 1981. Т. 50, № 5. С. 797.
- 8 Wozniowski T., Fedorynska E., Malinowski S. // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. Vol. 87, No. 1. P. 1–4.
- 9 Bedilo A. F., Shuvarakova E. I., Rybinskaya A. A., Medvedev D. A. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, No. 29. P. 15779–15794.
- 10 Карпова Т. Р., Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Гуляева Т. И., Буяльская К. С., Шилова А. В., Леонтьева Н. Н., Арбузов А. Б., Дроздов В. А. // *Катализ в пром-сти.* 2014. № 1. С. 25–32.
- 11 Юрпалов В. Л., Дроздов В. А., Федорова Е. Д., Лавренов А. В. // *Химия уст. развития.* 2015. Т. 23, № 6. С. 653–660.
- 12 Юрпалов В. Л., Федорова Е. Д., Дроздов В. А., Лавренов А. В. // *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57, № 4. С. 548–553.
- 13 Федорова Е. Д., Казаков М. О., Лавренов А. В., Буяльская К. С., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Шилова А. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 1. С. 115–122.
- 14 Rooney J. J., Pink R. C. // *Proc. Chem. Soc.* 1961. P. 70–71.
- 15 Fogo J. K. // *J. Catal.* 1961. Vol. 65, No. 10. P. 1919.
- 16 Hall W. K. // *J. Catal.* 1961. Vol. 1. P. 53–61.
- 17 Clarkson R. B., Belford R. L., Rothenberger K. S., Crookham H. C. // *J. Catal.* 1987. Vol. 106. P. 500–511.
- 18 Jorma Eloranta, Seppo Kasa // *Acta Chem. Scand. A.* 1985. Vol. 39. P. 63–67.
- 19 Whitmore F. C. // *Ind. Eng. Chem.* 1934. Vol. 26, No. 1. P. 94–95.
- 20 Bjørgen M., Lillerud K.-P., Olsbye U., Bordiga S., Zecchina A. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, No. 23. P. 7862–7870.

