

**СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМОВИСМУТИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ,
ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Н.Д. Власова¹, В.И. Ильков¹, Л.А. Егорова¹

Научные руководители: доцент Л.А. Егорова¹, профессор В.И. Ерофеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Гетерополисоединения (ГПС) - особый класс неорганических полимерных соединений. Известно множество ГПС, имеющих сложную координацию и геометрию аниона, например молибдо- и вольфрамфосфаты со структурой Андерсона $[\text{H}_5\text{PMo}(\text{W})_6\text{O}_{24}]^{2-}$, Кеггина $[\text{HPMo}(\text{W})_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ и Доусона $[\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}(\text{W})_{18}\text{O}_{62}]^{2-}$. Путем изменения состава и структуры гетерополисоединений можно независимо в широких пределах варьировать их окислительные и кислотные свойства [1].

Благодаря этим свойствам ГПС находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов нефтехимической промышленности и органического синтеза [2,3,4]. Кислотные свойства ГПС зависят не только от протонов находящихся в структуре гетерополисоединения, но и протонов кристаллизационной воды [1]. По данным ЯМР

кислотные протоны свободно обмениваются с протонами кристаллизационной воды. В работах Максимовской Р.Л. показано, что при температурах больше 150 °С протоны свободно перемещаются по элементам структуры и безводных гетерополикислот (ГПК) [5]. Также обмениваться с водой могут и атомы кислорода связей М=О и М-О-М кристаллических ГПК, причем скорость обмена кислорода в ГПК выше чем в соответствующих оксидах металлов [1]. При этом, установлено, что в процессе адсорбции не имеет значения то, что часть ГПА недоступна для адсорбируемого вещества т. к. в реакцию вступают не только поверхностные протоны но и протоны, которые находятся в объеме образца [6]. Количество и подвижность активных центров в ГПС-катализаторах во многом зависит от структуры ГПА.

Формирование структуры ГПА определяется особенностями ведения синтеза из водных сред [7-8]. В данной работе вольфрамовисмутитовая кислота и ее соли кобальта и никеля были синтезированы по методикам, описанным в работах [9-10], из водных солянокислых растворов. Благодаря большим размерам и π-электронному сопряжению в сложной структуре, водные растворы ГПС поглощают в УФ области [5].

УФ-спектры растворов вольфрамовисмутитовой кислоты были получены на спектофотометре LEKI SS2107UV. На спектрах растворов образцов в области 190 до 290 нм наблюдаются эффекты, связанные с сосуществованием различных форм гетерополианионов. Было установлено, что характер спектров изменяется не только с изменением рН растворов, времени стояния, но и концентрации исходных реагентов. Разбавление раствора вольфрамовисмутитовой кислоты при поддержании постоянного значения рН приводит к смещению пиков в длинноволновую область, что очевидно связано с зависимостью состава ГПА от концентрации исходных реагентов [11]. Уменьшение рН с 5 до 4 единиц приводит к смещению и уменьшению интенсивности полосы поглощения.

При длительном стоянии раствора в течение суток равновесие ГПА смещается в сторону образования структур Кеггина. Из полученных данных следует, что для последующей кристаллизации вольфрамовисмутитовой кислоты и ее солей нужно брать растворы с низким значением рН (менее 4) при длительной выдержке раствора с целью получения упорядоченных структур 12-ого ряда. Твердые образцы вольфрамовисмутитовой кислоты и ее солей кобальта и никеля получали упариванием водных концентрированных растворов.

ИК-спектры были сняты на приборе SPECORD в интервале частот 400–4000 см⁻¹. В ИК-спектрах соединений наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям связей Н-О, W-О и Bi-О, а так же присутствуют группы частот, характерные для гетерополисоединений [12,13]. Полученные результаты позволяют отнести синтезированные вещества к ГПС со структуры Кеггина. Рентгенофазовый анализ образцов проведен на приборе Rigaku Miniflex 600 с CuK_α-излучением. Результаты РФА кислоты и ее солей указывают на мелкокристаллический характер синтезированных ГПС.

Рентгеноспектральный анализ выполнен на приставке Quantax на базе растрового электронного микроскопа Hitachi TM 3000. SEM-изображения полученной вольфрамовисмутитовой кислоты указывают на существование двух типов кристаллов: мелкие кристаллиты с размером 12 мкм и крупные с размером 100-200 мкм.

Проведенный качественный анализ позволяет выделить две фазы: хлорид натрия и вольфрамовисмутитовую кислоту. Синтезируемый вольфрамовисмутит кобальта был использован для модифицирования цеолита ZSM-5, методом пропитки. Модифицированные цеолиты исследовали в качестве катализаторов превращения пропан-бутановой фракции. Эксперимент проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора при температуре 350 - 425 °С, атмосферном давлении со скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹[3,14].

В общем, наблюдается повышение выхода жидкой фазы и уменьшение выхода газовой фазы (табл. 1) и увеличение октанового числа бензиновой фракции.

Таблица 1

Результаты конверсии бензиновых фракций на цеолитных катализаторах, модифицированных ГПС

Катализатор	T, °C	Выход газовой фазы, %	Выход жидкой фазы, %	ИОЧ
Н-ЦКЕ-Г	375	36,81	63,19	94,72
	400	42,90	57,10	96,66
	425	45,12	54,88	95,49
1% ГПС (W-Bi-Co)/99% Н-ЦКЕ-Г	375	34,07	65,93	96,81
	400	39,27	60,73	97,32
	425	45,56	54,54	99,00
3% ГПС (W-Bi-Co)/97% Н-ЦКЕ-Г	375	33,43	66,57	97,47
	400	36,92	63,08	98,29
	425	39,77	61,23	98,94

Таким образом, из водных солянокислых растворов получены вольфрамовисмутитовая кислота и ее соли кобальта и никеля. Методами УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии показано, что полученные ГПС относятся к 12 ряду со структурой Кеггина.

Установлено, что использование вольфрамовисмутита никеля в качестве модификатора цеолитных катализаторов повышает эффективность каталитического превращения бензиновых фракций, увеличивая октановое число до девяносто девяти пунктов по исследовательскому методу.

Литература

1. Кожевников И.В., Матвеев К.И. Гетерополикислоты в катализе // Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – № 11. – С. 1875.
2. Бахиш-Заде А. А., Смирнова Н. А., Шендерова Р. И. В кн. Нефтехимические синтезы. Баку, 1976, вып. 3, с. 88.
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов на модифицированных цеолитах ZSM – 5. // Теоретические основы химической технологии. - М., 2014. - Т.48. - №1. – С.1-7.
4. Власова Н.Д., Матвеева Е.Ю., Ильков В.И., Егорова Л.А., Ерофеев В.И. Влияние модифицирующей добавки вольфрамовисмутита кобальта и условий обработки на зауглероженность цеолитных катализаторов конверсии прямогонных бензинов в высокооктановые бензины // Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Томск, НИ ТПУ 03-07 апреля 2017 г. – Томск, 2017 – Ч. 2. – С. 226 – 228.
5. Maksimovskaya R.L., Bondareva V.M. Aleshina G.L. NMR spectroscopic studies of interaction in solution during the synthesis of MoVTeNb oxide catalysts // Europ. J. Org. Chem. – 2008. – V. – N 31. – P. 4906 - 4914.
6. Misono M. и др. VII Int. Congress on Catalysis. Preprints. Tokyo, 1980, B27.
7. Furuta M., Sakala K., Misono M., Yoneda Y. Chem. Letters, 1979, № 1, p. 31.
8. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Изучение состава и физико-химических свойств молибдофосфатов кобальта. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 892–895.
9. Никитина Е.А. Гетерополиосоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
10. Поп, М.Т. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М.Т. Поп. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1990. – 223с.
11. Чернов Е. Б. Синтез и исследование свойств гетерополиосоединений декамолибдо-, декавольфрамогерманатов состава XZ₁₀O₃₆(n-), где X – Ge, Z – Mo,W / Е.Б. Чернов, Е.Е. Чернова, В.М. Плотников, И.В. Сидоренкова // Известия Томского политехнического университета. 2006. - Т. 309. № 1. – С. 94-98.
12. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ./ Под ред. Ю.А. Пентина.- М.: Мир, 1991.- 536 с.
13. Patrut A., Vogge H., Forizs E., et al. // Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55. – No. 11–12. – P. 865 – 870.
14. М.С. Вайсбеккер, Л.А. Егорова Синтез никелевой соли вольфрамовисмутита и исследование ее термической стабильности. // Известия высших учебных заведений. Физика. Т., 2014 - Т. 57 - № 7/2. – С. 31-35.
15. Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Изаак Т.И. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 338–339.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ОРГАНОФИЛЬНЫМИ ГЛИНАМИ

Н.А. Байкова

Научный руководитель – д.т.н., проф. В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дициклопентадиен (ДЦПД) является побочным продуктом процесса пиролиза [1]. Является уникальным мономером из-за способности к полимеризации по нескольким механизмам. Один из них – метатезисная полимеризация. Полимеры из ДЦПД обладают хорошими прочностными характеристиками, устойчивы к действию высоких температур и агрессивных сред. Применяют в автомобилестроении для изготовления крупных деталей для грузовых машин и техники специального назначения [2].

В качестве катализаторов применяют катализаторы метатезисной полимеризации на основе комплексов галогенидов рутения [3].