

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.185.22

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ (IV) ОТ УСЛОВИЙ АНИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА ИСХОДНОГО ГИДРОКСИД-ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

С.В. Сайкова, Р.Б. Николаева, М.В. Пантелеева \*

*Изучен процесс осаждения гидроксид-оксида циркония с помощью анионита. Установлено влияние условий осуществления синтеза (типа и количества анионита, природы его противоиона и аниона раствора, концентрации соли циркония и температуры) на формирование структуры  $ZrO_2$ , в том числе его тетрагональной модификации, которая используется для получения активных катализаторов изомеризации парафинов.*

На основе оксида циркония (IV) получены разнообразные катализаторы, в частности, при промотировании  $ZrO_2 SO_4$ - группами образуются очень активные суперкислотные катализаторы. Важное и весьма актуальное направление их использования связано с развивающимся в последнее время новым каталитическим процессом изомеризации нормальных парафинов  $C_7-C_9$  в разветвленные углеводороды. Это способствует повышению октанового числа бензинов без введения экологически небезопасных ароматических соединений [1].

В литературе [1, 2] сообщается, что наибольшую каталитическую активность проявляет тетрагональная модификация  $ZrO_2$ , которая формируется при прокаливании ( $600-650$  °С) гидроксида циркония, осажденно-го аммиаком при значениях pH 9-12. Однако при этом гидроксид циркония загрязняется ионами хлора, что неблагоприятно сказывается на величине удельной поверхности получаемого катализатора и его каталитической активности. На основе ранее проведенных в нашей лаборатории исследований [3] мы предположили, что при использовании анионообменного осаждения сформируется осадок гидроксида циркония, свободный от ионов хлора. Кроме того, анионит, обеспечивая практически стационарное значение pH при синтезе гидроксидов [4], позволяет проводить контролируемое осаждение циркония, что должно сказаться на воспроизводимости структуры образующегося продукта. К тому же использование ионита, частично переведённого в  $SO_4$ - форму, очевидно, позволит дозированно промотировать гидроксид сульфат-ионами.

Целью данной работы явилось исследование влияния условий анионообменного синтеза исходного гидроксид-оксида циркония на модификацию  $ZrO_2$ .

**Экспериментальная часть**

Для исследования выбрали два анионита различной природы: сильноосновный АВ-17-8 и слабоосновный АН-31 в OH-,  $CO_3$ - и  $SO_4$ - формах. Гидроксид-оксид циркония синтезировали по следующей методике. Определённую массу воздушно сухого анионита в OH-форме или объем набухшего анионита в  $CO_3$ -форме приводили в контакт с 10 мл 0,5 М раствора соли Zr(IV) при фиксированной температуре и измеряли значение pH среды через каждые 30 с<sup>1</sup>. После окончания синтеза отделяли анионит, пропуская смесь через сито (0,25 мм), затем осадок отфиговывали, высушивали при температуре 110 °С (3 ч) и взвешивали.

При проведении анионообменного синтеза изменяли следующие условия: природу аниона исходной соли ( $ZrOCl_2$  или  $ZrO(NO_3)_2$ ), молярное соотношение анионита и циркония (Ан: Zr) в интервале 2-8, концентрацию исходной соли циркония (0,1-0,5 М), температуру осаждения (20 и 80 °С). Исследовали также влияние режима добавления раствора циркония: I вариант – к аниониту сразу приливали весь раствор (с добавлением в конце 20 мл воды); II вариант – к системе «вода-анионит» добавляли раствор циркония по каплям в течение 1,5 мин. Конечные параметры системы при этом были одинаковы. Полученные результаты, как среднее значение двух параллельных опытов, представлены на рис.1-5 и в табл.1.

Сняты ИК-спектры гидроксида циркония, осаждённого аммиаком по описанной в литературе [5] методике (образец 1) и полученного анионообменным синтезом (образец 2). Для образцов гидроксида циркония, осаждённых с помощью анионита в разных условиях, после их прокаливании при 600<sup>0</sup> С проводили рентгенофазовый анализ. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 6.

\* © С.В. Сайкова, Р.Б. Николаева, Красноярский государственный университет, ssai@mail.ru; М.В. Пантелеева, Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, 2006.

<sup>1</sup> Вследствие набухания анионита объем жидкой фазы резко уменьшался, поэтому в систему добавляли ещё 20 мл воды.

Влияние природы функциональных групп анионита и типа противоиона на полноту осаждения циркония из 0,5M ZrOCl<sub>2</sub>

№ опыта	Анионит	Тип противоиона	pH синтеза	Концентрация циркония в маточном растворе, моль/л
1	AB-17-8	OH	6,1	$7 \cdot 10^{-4}$
2	AB-17-8	CO <sub>3</sub>	7,6	$4 \cdot 10^{-4}$
3	АН-31	OH	7,8	$4 \cdot 10^{-4}$
4	АН-31	CO <sub>3</sub>	9,3	$2 \cdot 10^{-4}$
5	АН-31	SO <sub>4</sub>	7,8	$2 \cdot 10^{-4}$

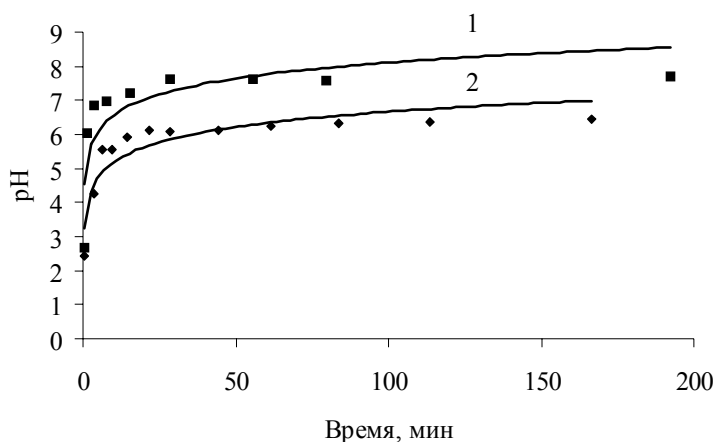


Рис.1. Влияние природы исходной соли Zr(IV) на значение pH осаждения оксид-гидроксида циркония из 0,5 М растворов: 1- ZrOCl<sub>2</sub>; 2 – ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Анионит АН-31(OH)

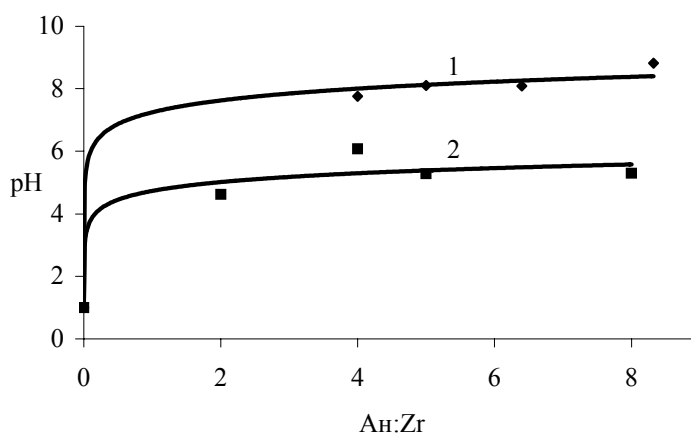


Рис.2. Влияние отношения Ан:Zr на равновесное значение pH синтеза ZrO(OH)<sub>2</sub> из 0,5 М раствора ZrOCl<sub>2</sub>: 1- АН-31, 2 – АВ-17-8

Из анализа данных, приведенных в табл.1, следует, что независимо от природы анионита ионы циркония (IV) осаждаются практически полностью, о чём свидетельствуют конечные концентрации циркония в маточных растворах. Причём время практически полного осаждения ZrO(OH)<sub>2</sub> не превышает 1 ч (рис.1). Используя разные марки и формы анионита, значение pH осаждения гидроксид-оксида циркония можно варьировать достаточно широко: от 6,1 до 9,3 (табл.1), что увеличивает возможности направленного синтеза данного продукта.

Данные, приведённые на рис.1, свидетельствуют о том, что при анионообменном синтезе ZrO(OH)<sub>2</sub> с помощью анионита АН-31 в ОН-форме в случае хлорида циркония достаточно быстро - за 4 мин - устанавливается значение pH, равное 7, далее наблюдается его медленный дрейф до равновесной величины 7,6. В случае ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> скорость изменения pH в системе близка к ZrOCl<sub>2</sub>, а само значение pH - на 1-1,5 ниже. Аналогичные результаты наблюдаются и для анионита АВ-17-8. Это можно объяснить различной степенью гидролитической полимеризации исходных солей.

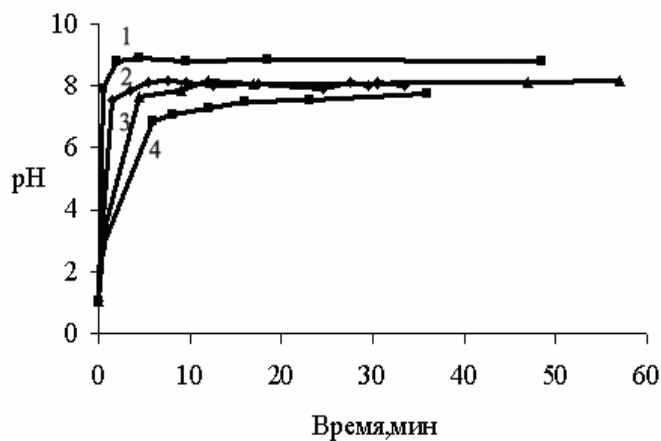


Рис.3. Влияние отношения  $An:Zr$  на значение  $pH$  в ходе синтеза  $ZrO(OH)_2$  из 0,5 М раствора  $ZrOCl_2$ : 1- 8; 2 – 6,4; 3 – 4,8; 4 – 4. Анионит АН-31(ОН)

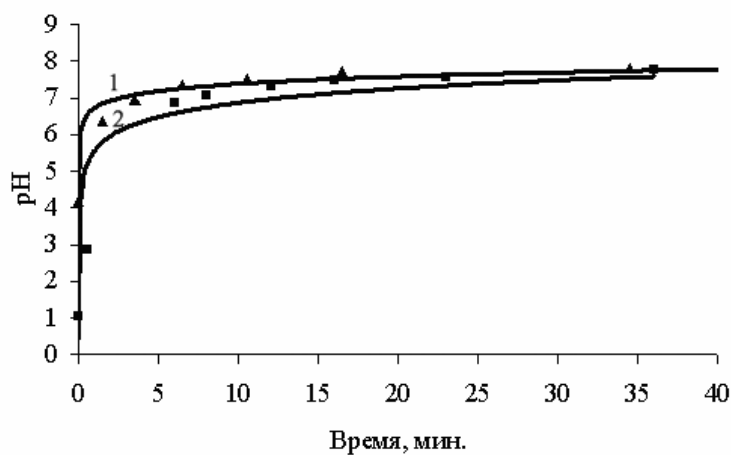


Рис.4. Влияние порядка добавления раствора  $ZrOCl_2$  на изменение  $pH$  в ходе синтеза  $ZrO(OH)_2$ : 1 – режим II; 2 – режим I. Анионит АН-31(ОН)

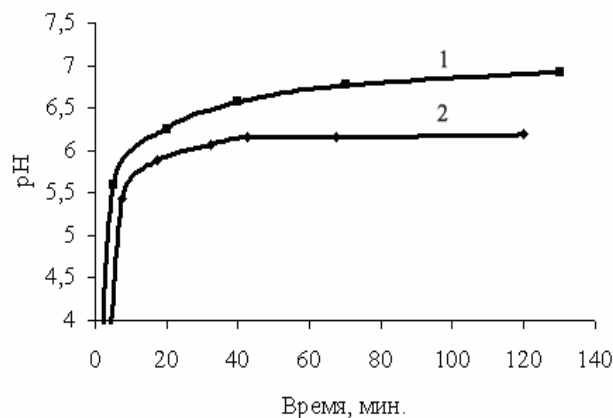


Рис.5. Влияние температуры на изменение  $pH$  в ходе синтеза  $ZrO(OH)_2$  из раствора  $ZrOCl_2$ : 1 – 80 °С; 2 – 20 °С. Анионит АВ-17-8 (ОН)

Из анализа данных рис.2 можно сделать вывод, что изменение количества анионита более чем в 2 раза по сравнению со стехиометрией ( $An:Zr \geq 4$ ) незначительно влияет на равновесное значение  $pH$  для обоих исследованных анионитов. Однако скорость установления равновесия (рис.3) заметно повышается при увеличении избытка сорбента. Причём максимальная скорость осаждения наблюдается при использовании четырёхкратного избытка анионита АН-31 ( $An:Zr=8$ ).

Влияние условий синтеза  $ZrO(OH)_2$  на структуру модификации  $ZrO_2$   
(М-моноклинная, Т-тетраэдрическая)

№	Анион соли циркония	Анионит	Тип противоиона	Условия осаждения		Модификация
				T, °C	pH	
1	Cl	AB-17-8	OH	20	6,1	М с примесью Т
2	NO <sub>3</sub>	AB-17-8	OH	20	7,7	Т
3	Cl	АН-31	OH	20	7,8	Т + М
4	Cl	AB-17-8	CO <sub>3</sub>	20	7,6	Т + М
5	Cl	AB-17-8	OH	80	7,0	Т + М
6	Cl	АН-31	SO <sub>4</sub>	20	7,8	М с примесью Т
7	-	АН-31	SO <sub>4</sub>	20	-	Т

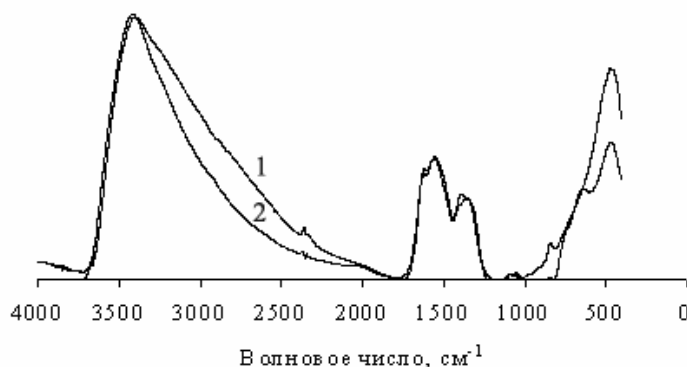


Рис.6. ИК-спектры образцов  $ZrO(OH)_2$ , полученных из 0,5 М раствора  $ZrOCl_2$ :  
1 – осаждением аммиаком, 2 – анионообменным синтезом с помощью анионита АН-31 в ОН-форме

Результаты, полученные при варьировании концентрации исходной соли циркония, показали, что в интервале 0,1-0,5 моль/л данный фактор мало влияет как на равновесное значение pH в системе, так и на скорость его установления в случае обоих сорбентов.

Из анализа рис.4 следует, что порядок добавления раствора соли циркония к аниониту АН-31 мало влияет на величину pH в системе, а в основном на скорость установления его равновесного значения. Вероятно, селективность ионита к хлорид-ионам несколько увеличивается в начальный момент времени вследствие их низкой концентрации из-за значительного разбавления раствора  $ZrOCl_2$  при добавлении первых его капель. Такое поведение ионитов отмечается в литературе [6].

Повышение температуры синтеза гидроксид-оксида циркония с 20 до 80 °C при использовании анионита АВ-17-8 увеличивает и скорость и pH осаждения продукта (рис.5). Причина, очевидно, заключается в усилении гидролиза исходной соли циркония и улетучивании части HCl из системы.

Анализ ИК-спектров образца 1, полученного осаждением аммиаком и образца 2, синтезированного с помощью анионита АН-31 в ОН-форме (рис.6), показал их практически полную идентичность, но полоса при 3405  $cm^{-1}$  для образца 2 уже по сравнению с образцом 1, что свидетельствует о меньшей ассоциации ОН-групп с помощью водородных мостиков. Это, возможно, объясняется большей степенью полимеризации циркониевых цепей в гидроксид-оксиде циркония из-за большей длительности его синтеза с помощью анионита. ИК-спектры также показали, что в образце 2 отсутствуют примеси органических групп, которые могли адсорбироваться на гидроксиде циркония при разрушении анионита.

Рентгенофазовый анализ продуктов, полученных при прокаливании гидроксид-оксида циркония (600 °C), позволил установить, что образцы 1 и 6 (см. табл.2) представлены практически одной формой моноклинного  $ZrO_2$ , тетрагональная форма присутствует в следовых количествах. Для образцов 3, 4 и 5, напротив, наблюдается преобладание тетрагональной формы (наиболее интенсивный рефлекс с  $d=2,96$ ), а содержание моноклинной формы отмечается лишь на уровне примеси. Только тетрагональная модификация формируется при условиях осаждения, указанных для образца 2. При промотировании образца 3 сульфат-ионами с помощью анионита АН-31 в  $SO_4$ -форме (образец 7) содержание моноклинной формы снижается до следовых количеств (незначительный рефлекс с  $d=3,27$ ).

Таким образом, наши исследования показали, что значение pH не является единственным фактором, влияющим на формирование той или иной модификации  $ZrO_2$  при прокаливании гидроксид-оксида циркония. Например, образцы 2, 3 и 6 получены практически при одинаковых значениях pH, но их фазовый состав существенно различается. Так, образец 6, осажденный с помощью анионита АН-31 в  $SO_4$ -форме при максимальном значении pH (7,8), что должно, по литературным данным, способствовать синтезу тетрагональной модификации, напротив, представлен преимущественно моноклинной формой.

Видимо, и сама модификация не является показателем каталитической активности  $ZrO_2$ . Например, при прокаливании продукта, синтезированного с помощью анионита из нитратных солей циркония, формируется чистая тетрагональная модификация, хотя в литературе [7] отмечается, что из  $ZrO(NO_3)_2$  получаются малоактивные катализаторы.

Опыты по промотированию гидроксид-оксида циркония показали, что разные варианты нанесения  $SO_4$ -групп дают различные структуры. Так, при осаждении с помощью анионита в  $SO_4$ -форме, как уже упоминалось, образуется моноклинная модификация  $ZrO_2$  (образец 6), в то же время гидроксид-оксид циркония, приведённый после синтеза в контакт с анионитом в  $SO_4$ -форме, переходит в соответствующий оксид тетрагональной модификации (образец 7).

### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что синтез гидроксид-оксида циркония с помощью анионита может быть осуществлён в достаточно широком диапазоне pH (от 6,1 до 9,3) в зависимости от условий осаждения.

2. Определены факторы, наиболее влияющие на pH осаждения оксид-гидроксида циркония: марка анионита, его форма, природа аниона исходной соли циркония и температура синтеза.

3. Показано, что, варьируя не только значение pH, но и другие условия анионообменного осаждения, можно получить образцы гидроксид-оксида циркония, дающие при прокаливании или практически чистую моноклинную модификацию, или тетраэдрическую, которая может быть использована для получения активных катализаторов изомеризации парафинов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов А.В. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / А.В. Иванов, Л.М. Кустов // Российский химический журнал. - 2000. - Т. XLIV. - №2. - С. 21-52.
2. Гаврилов В.Ю. Формирование пористой структуры диоксида циркония на стадии старения геля/ В.Ю. Гаврилов, Г.А. Зенковец // Кинетика и катализ. - 2000.- Т.41.- №4. - С. 617-621.
3. Сайкова С.В. Исследование возможности очистки гидроксида кобальта (II) от примесных анионов с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме / С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева Р.Б., Николаева, Г.Л. Пашков, М.В. Рыбалкина // Вестник Красноярского государственного университета. Естественные науки. - 2004.- №1.- С.1-4.
4. Сайкова С.В. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта(II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме / С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Г.Л. Пашков, Р.Б. Николаева // Журн. прикл. химии. - 2002.-Т.75, вып. 11. - С.1823-1825.
5. Кузнецов П.Н. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате/ П.Н. Кузнецов, Л.И. Кузнецова, А.М. Жижаев // Химия в интересах устойчивого развития. - 2002. - Т.10. - С. 135-141.
6. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. -М.: Из-во ин. литер.,1962.
7. Kobayash K., Arata K. Reactions of butane and isobutene catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion// Journal of the American Ceramic Society, V. 101. №21. 1979. p. 6439.

### THE EFFECT OF ANION EXCHANGE SYNTHESIS'S CONDITIONS TO ZIRCONIUM OXIDE (IV) STRUCTURE

S.V. Saikova, R.B. Nikolaeva, M.V. Panteleeva

*The synthesis of zirconium hydroxide (IV) by use anion exchanger has been investigated. The effect of Synthesis's conditions (anion exchanger's type, it's counter ion, zirconium salt's anion and concentration and temperature) to zirconium oxide (IV) structure has been determined. Tetragonal  $ZrO_2$ , which use for production of paraffin's isomerization catalyst has been synthesized.*