

Синтез из титанаэросила мезопористых систем TiO_2-SiO_2 с нанесенным V_2O_5 , их физико-химические и каталитические свойства

II. Получение катализатора $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$ и его свойства в процессе дегидрирования пропана в пропилен

А.В. Редькина¹, Н.Д. Коновалова¹, К.Н. Хоменко¹, Е.И. Оранская²

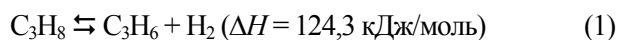
¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17

Показано, что при нанесении оксида ванадия методом окислительного разложения оксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила на поверхность H-формы мезопористой структуры Ti-MCM-41 ее упорядоченность нарушается, диаметр и объем мезопор уменьшаются, но в процессах дегидрирования пропана в пропилен как в отсутствие, так и в присутствии кислорода в реакционной смеси пропан-инертный газ полученные катализаторы высокоактивны. Максимальный выход пропилена при 650–675 °С экстремально зависит от сформированного объема пор и его соотношения с кислотностью активных центров на поверхности систем и приходится на определенный оптимальный диапазон изменения этих величин.

Пропилен – крупнотоннажный базовый полупродукт нефтехимической промышленности [1]. Из него получают полипропилен, акролеин, акриловую кислоту, акрилонитрил, изопропиловый спирт, ацетон, оксид пропилена, пенополиуретан, смазочные масла, изопрен, ацетальдегид, масляный альдегид, бутанолы, из бензола и пропилена получают кумол, а из последнего – фенольные смолы [2]. Большая часть пропилена производится традиционными способами на установках термического крекинга или пиролиза (~60 %) и каталитического жидкофазного крекинга (~30 %) продуктов переработки сырой нефти [1, 3]. Однако основным газообразным продуктом этих производств является этилен. В 2010 г. мировые мощности по выпуску C_3H_6 составляли ~80 млн т [3]. Ожидается, что к 2020 г. спрос на пропилен достигнет уровня в 120 млн т C_3H_6 /год, что значительно превысит объемы его производства [3, 4]. Устранение этого дефицита возможно альтернативным “не нефтяным”, или целевым, способом – получением пропилена путем каталитического дегидрирования (ДГ) пропана [4]. Доля ДГ в мировом производстве пропилена в 2010 г. составляла ~10 %, рост получения такого пропилена высокой чистоты ожидается на уровне 22,5 % в год, против 2–5 % его роста в традиционных производствах [3, 4]. Для организации получения пропилена по технологии ДГ требуется меньше капиталовложений. Однако проведение процесса осложняется тем, что для протекания обратимой равновесной эндотермической реакции дегид-

рирования

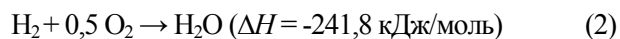


необходима высокая температура, что делает процесс очень энергоемким. При этом происходят побочные реакции – менее эндотермический крекинг и дальнейшее коксообразование [5].

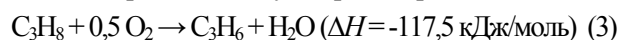
Применение катализаторов, способных избирательно активировать в молекуле пропана более прочную связь C–H по сравнению со связью C–C позволяет проводить ДГ при более низких температурах, когда побочные реакции протекают медленнее [4–6]. В каталитическом ДГ пропана активны оксиды: Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , GeO_2 [6]. Отмечаются отличные свойства V_2O_5 как устойчивого и не подверженного каталитическим ядам [7, 8]. В настоящее время в промышленности для ДГ пропана используют процессы, основанные преимущественно на каталитических системах: $Cr_2O_3/\gamma-A_2O_3$ и $Pt-Sn/\gamma-A_2O_3$, применяемые также для дегидрирования других парафинов [4, 9]. При 550–650 °С и конверсии пропана ~25–65 % по этим технологиям пропилен образуется с селективностью ~90 %. Эти процессы не лишены недостатков – требуется периодическая регенерация катализаторов, поэтому поиск более эффективных каталитических систем и технологий ДГ пропана продолжается [4].

Для снижения энергозатрат, увеличения выхода пропилена и уменьшения коксования катализатора предлагается сместить равновесие реакции (1) вправо

путем проведения ДГ при наличии O_2 в реакционной смеси [10]. Экзотермическая реакция окисления выделяющегося водорода



делает экзотермическим суммарный процесс



такого окислительного дегидрирования (ОДГ). Проведенные исследования, например [11–15], показали, что в ОДГ пропана активны нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы, и что не только развитая поверхность, но и пористая структура и химическая природа оксидного носителя существенно влияют на протекание реакции. Сравнительным испытанием SiO_2 и мезопористых силикатных материалов со структурой МСМ-41, SBA 15, MCF в качестве носителей V_2O_5 [16] установлено, что в процессе ОДГ пропана более активна система V_2O_5 -МСМ-41. Отмечено положительное влияние на увеличение выхода пропилена на MoO_3 наличия центров тетракоординированного титана в структуре носителя TiO_2 - SiO_2 с соотношением $Si:Ti = 1$ [17]. Влияние носителя Ti -МСМ-41 на процесс дегидрирования пропана на оксиде ванадия не изучено.

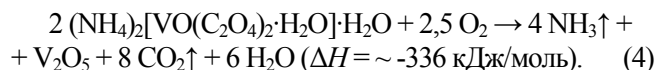
Целью этой части работы было приготовление и исследование свойств ванадийоксидного катализатора, нанесенного на титаносиликатную мезопористую систему Ti -МСМ-41.

Экспериментальная часть

Мезопористая система Ti -МСМ-41 была получена в первой части этой работы гидротермальным темплатным синтезом в щелочной среде из пирогенного титанаэрозила ТАС-1,4. Концентрация тетракоординированных с кислородом ионов титана в обоих материалах найдена как одинаковая и равная массовой доле TiO_2 в них 2,5 %.

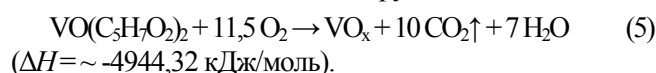
Оксид ванадия наносили на H -форму Ti -МСМ-41 методом разложением на поверхности металлоорганических комплексов ванадила в водной и неводной средах.

V_2O_5 мало растворим в воде и органических растворителях, поэтому общим способом подготовки оксидных нанесенных ванадиевых катализаторов является пропитка носителя водным раствором метаванадата аммония в щавелевой кислоте. Полученный глубокосиний раствор содержал комплекс $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$, который обычно называют ванадийоксалатным комплексом. В свободном состоянии он имеет размеры $\sim 0,8 \times 0,5$ нм [16]. Рассчитанное количество NH_4VO_3 для нанесения V_2O_5 от 5 до 25 % по массе, исходя из влагоемкости носителя, добавляли в раствор щавелевой кислоты. Мольное соотношение $NH_4VO_3:H_2C_2O_4$ равнялось 1:2 или выше, чтобы гарантировать полное растворение NH_4VO_3 . Пропитанные образцы высушивали при комнатной температуре, при 100 °С в течение 3 ч и прокаливали на воздухе при 500 °С в течение 6 ч. Реакция разложения комплекса в воздушной среде:



Катализаторы, приготовленные таким образом, обозначены как x % $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$.

Другим способом нанесения оксида ванадия была пропитка раствором ацетилацетоната ванадила – $VO(C_5H_7O_2)_2$, или сокращенно $VO(acac)_2$, в апротонном растворителе – ацетонитриле CH_3CN . $VO(acac)_2$ – внутрикмоплексное хелатное соединение размером в свободном состоянии $\sim 1,0 \times 0,8$ нм [18]. Разложение этого комплекса в воздушной среде может привести к образованию на поверхности носителей V_2O_5 , V_2O_4 и/или связанных ванадийных групп VO_x :



Образцы готовили из расчета 2–30 % (по массе) нанесения групп VO . Их высушивали и прокаливали аналогично методу 1. Полученные катализаторы обозначены как x % $VO_x/H-Ti-MCM-41$.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов проводили после пропитки навесок $H-Ti-MCM-41$ растворами NH_4VO_3 в концентрированном водном растворе $H_2C_2O_4$ или растворе $VO(acac)_2$ в CH_3CN и перед измерениями высушивали досуха при 20–100 °С. Анализ проводили на серийном дериватографе Q-1500D (MOM, Будапешт) в интервале температур 20–650 °С в керамических тиглях. В качестве стандарта применяли Al_2O_3 . Скорость нагрева составляла 10 град/мин, масса навесок образцов – $100 \pm 0,1$ мг, точность измерения ± 2 °С. ИК-спектры отражения в области 4000 – 400 cm^{-1} записывали на спектрофотометре Percin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов, определение содержания V и Ti в них методом рентгенофлуоресцентного спектроскопического анализа (РФСА), анализы методом спектроскопии диффузионного отражения (УФ-ДО), измерение текстурных параметров методом низкотемпературной адсорбции азота, определение кислотности поверхности методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, определение каталитических характеристик образцов (степени превращения пропана $X_{C_3H_8}$, селективности образования пропилена $S_{C_3H_6}$, продуктов крекинга $S_{C_xH_x}$ (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4), продуктов окисления S_{CO_x} (CO и CO_2) и выхода пропилена $Y_{C_3H_6}$ в реакции дегидрирования (ДГ) пропана в пропилен как при отсутствии, так и при наличии кислорода в реакционной смеси (ОДГ) проводили так, как описано в первой части статьи.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены дериватограммы исходных оксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила и их разложения после адсорбции на поверхности H -МСМ-41 на примере образцов с нанесением 20 % V_2O_5 и 5 % VO_x (по массе). Ванадийоксалатный комплекс

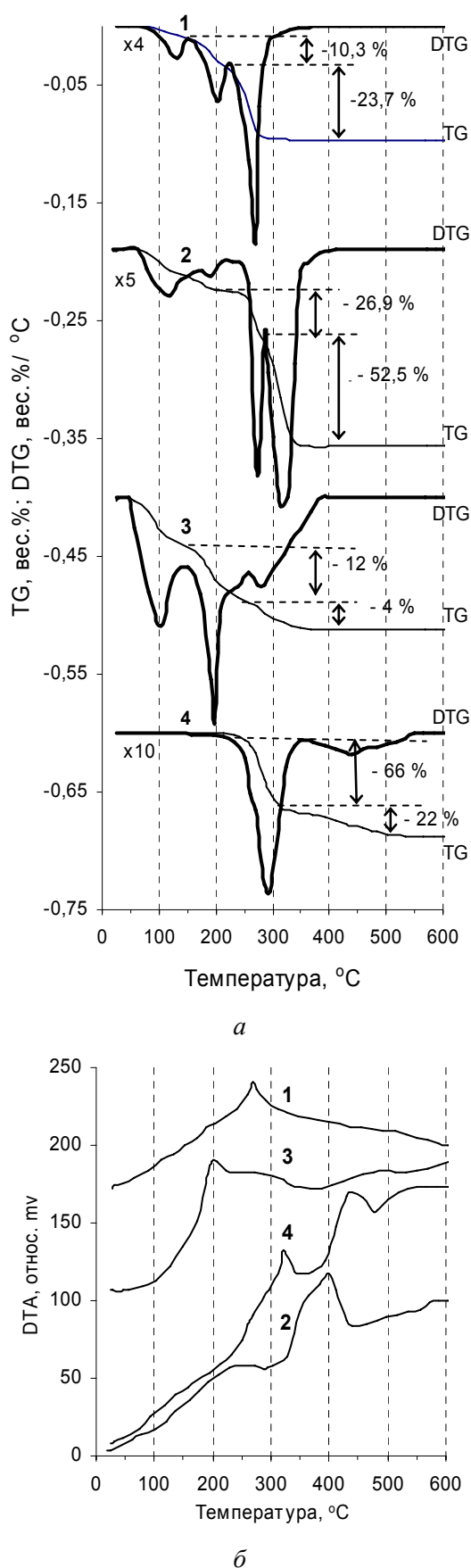
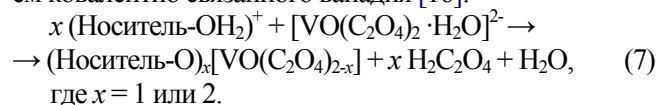


Рис. 1. Дериватограммы TG и DTG (а) и DTA (б): 1 – 20 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41; 2 – $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$; 3 – 5 % VO /H-Ti-MCM-41; 4 – $VO(C_3H_7O_2)_2$

разлагается в три стадии потери массы (DTG): при ~ 100 – 200 , 250 – 300 и 300 – 400 °C. Первую (слабую) стадию можно соотнести с удалением примесей щавелевой кислоты, не связанной в комплекс ($T_{кип}$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ равна 105 °C; $H_2C_2O_4$ – $189,5$ °C). Вторая (интенсивная) стадия относится к началу разложения комплекса при выделении двух молекул NH_4OH и одной из двух молекул $H_2C_2O_4$, входящей в комплекс. Выделению таких продуктов соответствует потеря массы в ~ 27 %, определяемая для этой стадии по кривой TG. Третья стадия с окончательной потерей массы до ~ 79 % (при выделении CO_2 и H_2O) по расчету соответствует образованию V_2O_5 из оставшейся части ванадийоксалатного комплекса и сопровождается значительным экзотермическим эффектом (DTA). После нанесения на поверхность H-MCM-41 комплекс разлагается также в три стадии потери массы в интервале 100 – 150 , 150 – 200 и 200 – 300 °C (рис. 1, кривая 1). Первые две стадии можно отнести к удалению водной и безводной щавелевой кислоты. Третья с $T_{мин}$ на кривой DTG в 270 °C точно совпадает с положением экзотермического максимума на кривой DTA и с положением $T_{мин}$ DTG первой стадии разложения чистого ванадийоксалатного комплекса, относящейся к выделению из него первой молекулы щавелевой кислоты. Объяснить это можно следующим образом. Адсорбция ванадийоксалатного комплекса происходит из кислого раствора, поэтому OH-группы носителя присоединяют H^+ и его поверхность заряжается положительно согласно реакции [16]:



В течение пропитки уже при комнатной температуре происходит реакция замены лиганда, по которой часть лигандкомплексов обменивается с функциональными группами оксидного носителя с образованием ковалентно связанного ванадия [16]:



Расчет по кривой потери массы TG образца 20 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41 (рис. 1, кривая 1) показывает, что при прогреве до 230 °C на первых двух стадиях DTG образец теряет ~ 15 % массы, а при прогреве до 300 °C на третьей стадии – дополнительно еще ~ 24 %. Это соответствует выделению на первых стадиях молекулы $H_2C_2O_4$ и воды после предварительного удаления аммиака и образованию на третьей стадии V_2O_5 из остатков комплекса при выделении второй молекулы $H_2C_2O_4$.

Ацетилацетонат ванадила (рис. 1, кривая 4) разлагается в две стадии с интенсивным минимумом DTG при 300 °C и слабым при 440 °C, совпадающими с положением экзотермических максимумов DTA, относящихся к тепловым эффектам окислительного разложения комплекса и образования оксида ванадия. Расчет потери массы показал, что на первой стадии DTG комплекс теряет 66 % массы, что соответствует выделению из

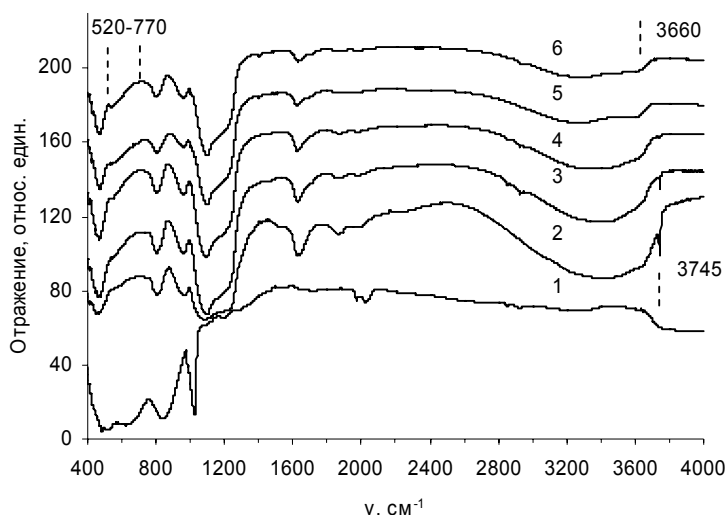


Рис. 2. Сравнение FTIR-спектров V_2O_5 (1), исходного H-Ti-MCM-41 (2) и образцов с нанесением на него 5 % V_2O_5 (3); 5 % VO_x (4); 30 % VO_x (5); 25 % V_2O_5 (6) от массы носителя, образованных при разложении ванадийоксалатного и ацетил-ацетонатного комплексов ванадила

него примерно двух молекул ацетилацетона. Дальнейшее уменьшение массы на 22 % можно объяснить разложением ацетилацетона до CO_2 и H_2O при поглощении кислорода газовой фазы. Нанесение комплекса на H-MCM-41 сдвигает интервалы стадий его разложения в сторону меньших температур (рис. 1, кривая 3), что может свидетельствовать о взаимодействии комплекса с поверхностью H-MCM-41. Минимум DTG при 100 °C можно объяснить удалением из пор образца избыточного растворителя – ацетонитрила, имеющего $T_{кип}$ 81,6 °C, или воды, так как носитель перед нанесением $VO(acac)_2$ не прокаливали. Для сравнения: $T_{кип}$ ацетилацетона, который мог бы выделяться при взаимодействии комплекса с поверхностью носителя, составляет 139 °C. Расчет потери массы показал, что ниже уровня выделения растворителя или воды образец теряет массу в той же пропорции, что и чистый ацетонат ванадила, т.е. выделение молекул ацетилацетона из нанесенного комплекса также происходит не последовательно.

Известно [18–20], что определить механизм реакции взаимодействия $VO(acac)_2$ с носителем можно из отношения

$$R = \frac{\text{ммоль (асас)} (\text{г носителя})^{-1}}{\text{ммоль (V)} (\text{г носителя})^{-1}} = \frac{n(\text{асас})}{n(\text{V})} \quad (8)$$

При $R = 2$ связывание комплекса с поверхностью носителя происходит только при образовании водородных связей, при $R = 1$ – в результате возникновения ковалентных связей, при $R < 2$ – за счет обоих типов связей. Оценочный расчет величины R по этому соотношению показал, что $R \sim 2$. Это согласуется с данными работ [18–20], в которых показано, что нанесение $VO(acac)_2$ на аморфный SiO_2 приводит исключительно к его водородному связыванию ($R = 2$) [18], нанесение

на MCM-41 главным образом происходит по механизму образования водородных связей ($R \sim 1,8-2,0$) [19, 20].

FTIR-спектры V_2O_5 , H-Ti-MCM-41 и некоторых образцов с различным количеством оксида ванадия, нанесенного окислительной деструкцией комплексов ванадила, приведены на рис. 2. Как видим, интенсивность полос поглощения в широком диапазоне частот 4000 и 3000 cm^{-1} , обычно приписываемых симметричным и асимметричным валентным колебаниям молекул воды [18], связанной с внешней поверхностью (3400 cm^{-1}), и колебаниям OH-групп в пределах различных силанольных SiOH-групп (изолированных при 3745 cm^{-1} , внутренних – при 3650 cm^{-1} или соединенных водородными связями – при 3540 cm^{-1}) и полосы при 1630 cm^{-1} , относящейся к H-O-H-форме адсорбированной воды, уменьшается при увеличении количества нанесенной фазы. Силанольные группы постепенно расходуются при увеличении нагрузки ванадия вследствие формирования связей носитель-O- VO_x [20].

Особенностью этих спектров является небольшое увеличение адсорбции в области 520–770 cm^{-1} при увеличении количества нанесенного VO_x до 30 % или V_2O_5 до 25 % (по массе) и проявление в спектре образца 25 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41 полосы поглощения при ~ 550 cm^{-1} , что может свидетельствовать об увеличении степени кристалличности исходного H-Ti-MCM-41 [21]. Известно [22–24], что полосы поглощения FTIR между 520 и 670 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей V-O-V, при 670–770 и 830 cm^{-1} – к валентным колебаниям этих связей. Полосу поглощения при 980 cm^{-1} приписывают валентному колебанию связи V=O в аморфном V_2O_5 , а при 1020 cm^{-1} относят к колебанию этой связи в кристаллическом V_2O_5 , она исчезает в монослоях нанесенного оксида. Полосу при ~ 3670 cm^{-1} относят к колебанию связи V-OH.

По аналогии с выводами, сделанными в работе [22], можно заключить, что небольшое увеличение интенсивности полос поглощения V-O-V в диапазоне 550–800 cm^{-1} (рис. 2), свидетельствует о повышении степени агрегации и уменьшении дисперсности V_2O_5 при увеличении количества оксида ванадия, наносимого на H-Ti-MCM-41. При этом также проявляется слабая полоса поглощения при 3660 cm^{-1} , относящаяся к поверхностным V-OH-группам [19, 22].

Такой же вывод можно сделать из сравнения УФ-ДЮ-спектров образцов, приведенных на рис. 3. Анализ отнесения максимумов положения полос поглощения, определяемых переносом заряда лигандов на металл (ПЗЛМ), аналогичный сделанному в работах [14, 15, 19], подтвердил, что оксид ванадия, нанесенный на поверхность H-Ti-MCM-41, выявил:

– наличие V^{5+} -центров в изолированных тетраэдрах

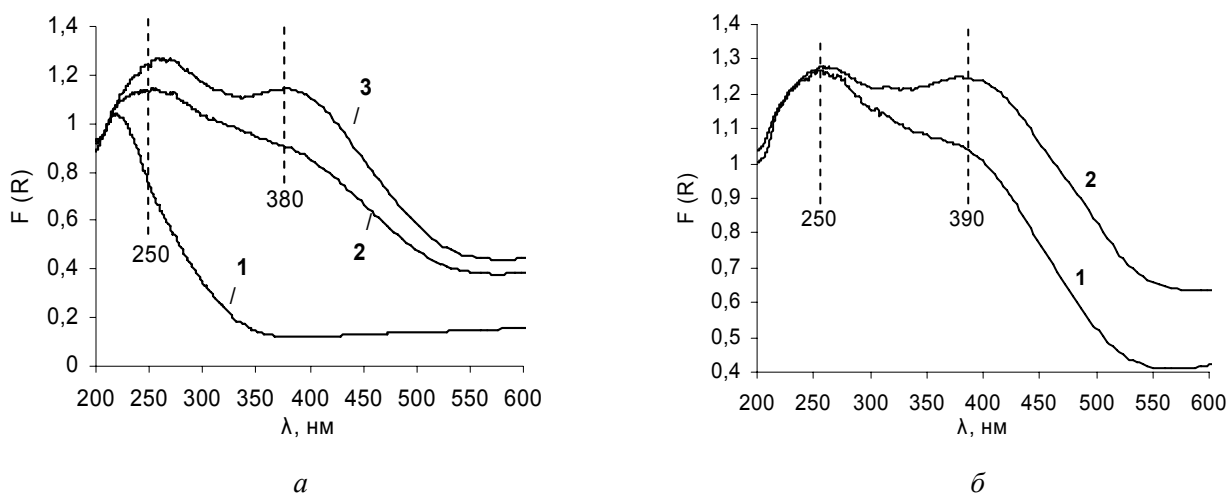


Рис. 3. УФ-ДО-спектры. (а): 1 – H-Ti-MCM-41; 2 – 5 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41; 3 – 25 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41; (б) 1 – 5 % VO_x /H-Ti-MCM-41; 2 – 30 % VO_x /H-Ti-MCM-41

(ПЗЛМ при 250–300 нм), при этом максимум полосы смещается от 250 до 270 нм при росте содержания ванадия;

- увеличение интенсивности полосы поглощения между 300–400 нм, относящейся к полимеризованным группам VO_4 тетраэдрически координированного V^{5+} при нанесении 25 % V_2O_5 и 30 % VO_x ;

- наличие слабого плеча в области 480 нм, характерного для полосы поглощения кристаллического V_2O_5 (образования маленьких кристаллитов V_2O_5 [19]). Видно также, что при увеличении количества наносимого оксида значительно возрастает интенсивность полосы, характеризующей перенос заряда при 380–390 нм от лиганд- H_2O на металл-тетраэдрически координированный V^{5+} с образованием псевдооктаэдрически координированных ионов V^{5+} с молекулами воды [14, 15]. Интенсивность этой полосы увеличивается и при нанесении из $VO(acac)_2$, так как комплекс в среде растворителя CH_3CN наносили на исходную поверхность H-Ti-MCM-41 без ее предварительной дегидратации.

На рис. 4 приведены дифрактограммы в мало- и широкоугловой области измерения для V_2O_5 , исходного H-Ti-MCM-41 и образцов с нанесением на него 5–25 % V_2O_5 и 5–30 % VO_x . Система Ti-MCM-41 гидролитически малостабильна, поэтому при переводе ее в активную H-форму путем удаления ионов Na^+ из пор образца обменом на ионы H^+ интенсивность пика (100) у H-Ti-MCM-41 по сравнению с его интенсивностью для Ti-MCM-41 (см. I часть статьи) уменьшается. При увеличении количества нанесенного ванадия интенсивность этого пика снижается еще в большей степени (рис. 4, а). В области больших углов (рис. 4, б) у образцов 20–25 % V_2O_5 /H-Ti-MCM-41 на аморфном гало проявляются маленькие рефлексы, относящиеся к наиболее интенсивным дифракционным максимумам пентаоксида ванадия, а на 30 % VO_x /H-Ti-MCM-41 – четкий спектр V_2O_5 . Вместе с тем наблюдаются рефлексы

фазы при $2\theta = 23,85$ – $23,1$, не относящиеся к V_2O_5 , что может свидетельствовать о частичной кристаллизации носителя в результате нанесения оксида ванадия.

Из рис. 4, б также видно, что интенсивность рефлексов $2\theta = 23,1$ при нанесении возрастающего количества оксида ванадия из ванадийоксалатного комплекса увеличивается, а из $VO(acac)_2$ изменяется лишь по их относительному положению – от $2\theta = 23,85$ при 5 % нанесении VO_x до $23,1$ при 30 % VO_x . Это можно объяснить следующим образом. Известно [25, 26], что наиболее сильные бренстедовские кислотные центры в ТАС и, вероятно, в синтезированной из него пористой системе сосредоточены у титаносилоксановой мостиковой связи: Ti–O–Si(OH), Si–O–Ti(OH) или Si–O(H)–Ti. Количество таких центров втрое превышает число атомов титана, содержащихся в образцах. Отношение числа молей нанесенного VO (масс. доля 5 %) к числу молей TiO_2 (масс. доля 2,5 %), содержащегося в 5 % VO_x /H-Ti-MCM-41, составляет 2, т.е. на каждый атом наносимого ванадия в образце приходится ~1,5 сильного центра Бренстеда у титаносилоксановой мостиковой связи. Кроме того, как было показано в работе [27], электрофильный кислород в связях Ti–O–Si может способствовать деструктивной адсорбции электродонорных молекул и, следовательно, принимать участие в деструкции $VO(acac)_2$. Недостатком мезопористых титаносиликатов, как считают авторы работы [28], является низкая прочность связей Ti–O–Si. Такие “напряженные” мостиковые группы, имеющие дефицит электронов, по мнению авторов работы [19], являются наиболее активными центрами для соединения с $VO(acac)_2$. Можно предположить, что связи, образуемые через атом V, между такими центрами при взаимодействии с лигандами ацетилацетоната ванадила способствуют “перестройке” или частичной “кристаллизации” мезопористой титаносиликатной системы, отражаемой дифрактограммой образца 5 % VO_x /H-Ti-

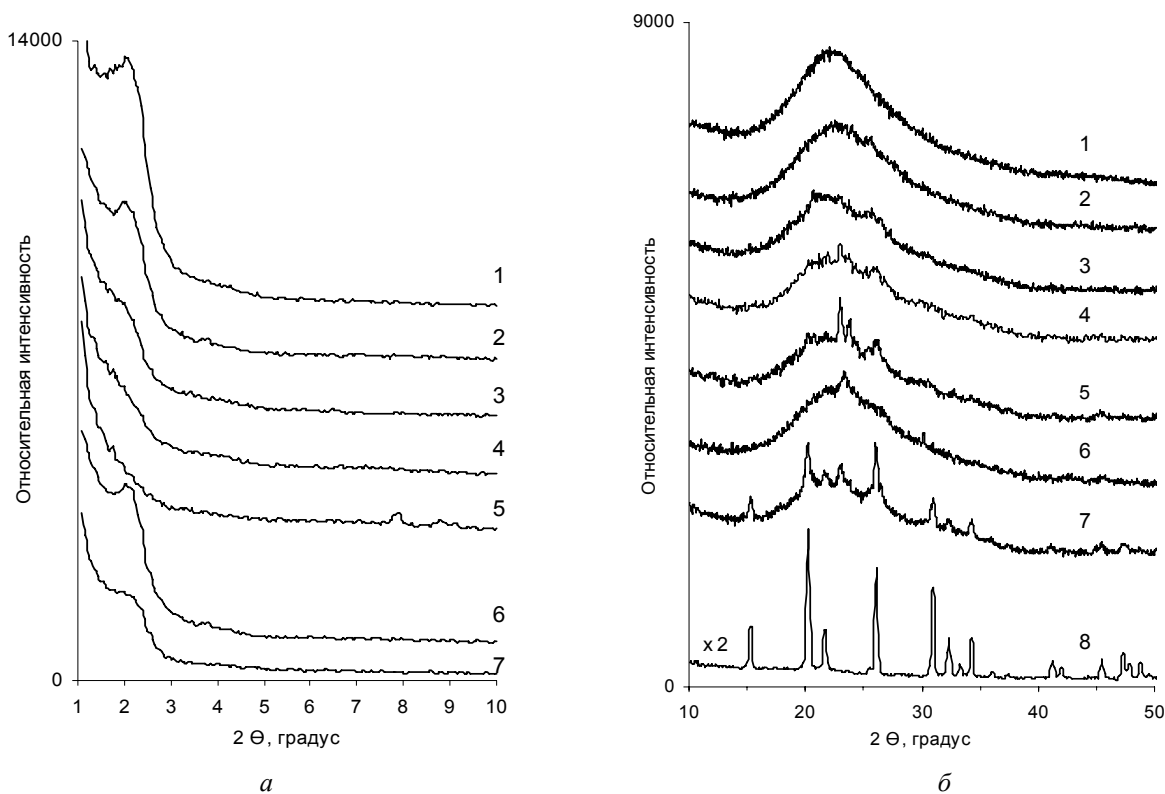


Рис. 4. Сравнение дифрактограмм образцов в области малых (*а*) и больших (*б*) углов исходного H-Ti-MCM-41 (1) и образцов с нанесением на них: 5 % V_2O_5 (2); 15 % V_2O_5 (3); 20 % V_2O_5 (4); 25 % V_2O_5 (5); 5 % VO_x (6); 30 % VO_x (7) от массы носителя, образованных при разложении ванадийоксалатного и ацетилацетонатного комплексов ванадила; 8 – V_2O_5

MCM-41. Увеличение количества наносимого VO_x до 30 % на этот процесс влияет мало, так как он уже практически завершен.

Согласно обзору [29], нанесение VO_x на поверхность неорганического оксида может привести к образованию следующих молекулярных конфигураций: изолированных ионов ванадия; димерных или полимерных групп; цепочек ионов ванадия, образующих двумерный сверхслой оксида; трехмерного кристаллического оксида ванадия (например, V_2O_5).

Известно, что система одномерных пор мезопористого диоксида кремния и цеолитов может использоваться в качестве твердофазных нанореакторов для синтеза упорядоченных массивов одномерных наноструктур соединений переходных металлов. При этом реакционная зона, ограниченная стенками пор, создает условия для синтеза нанофаз [30, 31]. Пирогенные аэросил и, соответственно, титанаэросил являются самыми гидрофильными материалами кремнезема [32, 33]. В процессе нанесения металлоорганических комплексов ванадила на поверхность H-Ti-MCM-41, полученного из TAC-1,4, выделяется вода. Процесс гидратации оксида ванадия, нанесенного на SiO_2 , описан в работе [34]. При гидратации группы ванадия должны пройти ряд последовательных стадий, т.е. гидролиз связей V-O-Si, добавление воды, формирование олигомеров, цепи полимеров, двумерных полимеров и,

наконец, образование двумерной слоистой структуры $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [34]. Позже комбинацией методов IR, Raman, UV-vis и EXAFS [35] была показана очень высокая чувствительность к воде катализаторов V_2O_5/SiO_2 , гидроксилирование начиналось мгновенно после воздействия следов влаги и приводило к образованию ди- или полимеров и V...V-гидратированных образований. Авторы работы [35] предложили схему механизма обезвоживания/перегидратации катализаторов V_2O_5/SiO_2 , по которой оксид ванадия содержится в своего рода жидкой фазе подложки, покрывающей поверхность аморфного оксида. Наблюдаемая низкая интенсивность полос поглощения V-OH-групп в ИК-спектрах при 3660 см^{-1} объясняется в работах [35, 36] их низкой устойчивостью, они образуются промежуточно и быстро выделяют воду.

Показано [24, 37, 38], что наноконпозиты со слоистой структурой $V_2O_5 \cdot nH_2O$, относящиеся к минеральным жидким кристаллам или неорганическим полимерам, при $n \sim 1,6$ имеют характеристические дифракционные максимумы при $\sim 7,8; 23,1; 30,8$ и $38,7\text{ }2\theta^\circ$. При увеличении содержания в них воды рефлексы структуры смещаются в сторону меньших значений $2\theta^\circ$ [37]. Однако у $V_2O_5 \cdot nH_2O$, нанесенных или интеркалированных в аморфный силикатный материал, дифрактограмма может быть нечеткой, показывать при $2\theta^\circ$ два пика $\sim 7,5$ и 23 [24], один пик ~ 31 [38] или не иметь их

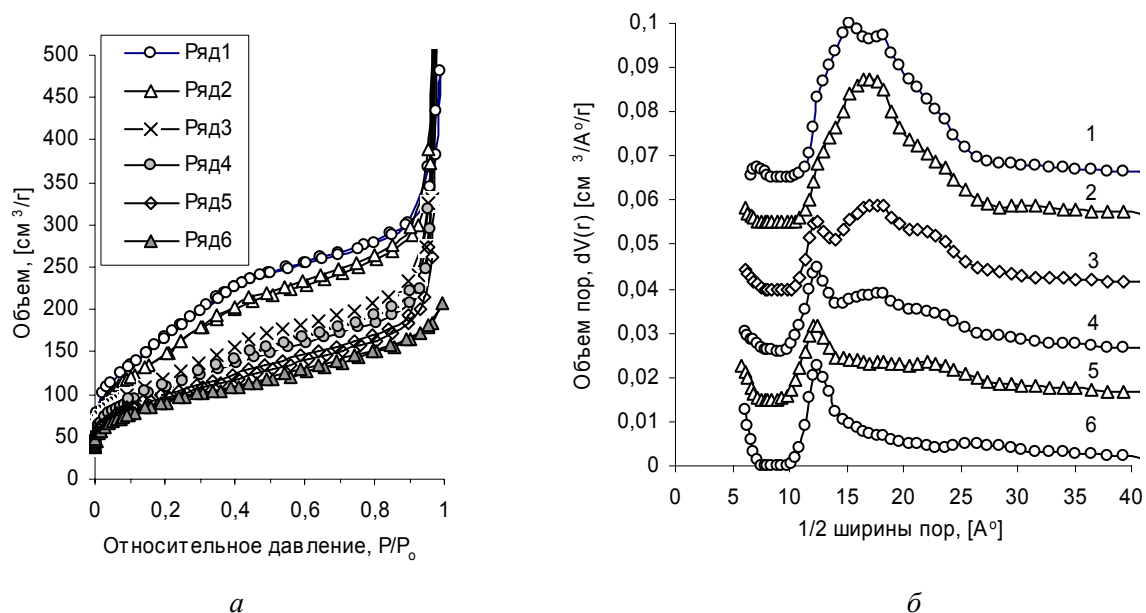


Рис. 5. Изменение формы изотерм адсорбции (а) и расчет распределения пор по размерам по программе NLDFT-silica (б) при нанесении V_2O_5 (мас. доля, %) на H-Ti-MCM-41 из ванадийоксалатного комплекса, (по рядам): 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%

вовсе, что объясняется образованием гомогенной смеси двух неорганических полимеров и низкой кристаллическостью соединения. Поэтому появление пиков при $2\theta \sim 23$ (рис. 2) на дифрактограмме H-Ti-MCM-41 при нанесении возрастающего количества оксида ванадия можно объяснить образованием $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Известно [39, 40], что структуры $V_2O_5 \cdot nH_2O$ имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости и обладают молекулярно-ситовыми и каталитическими свойствами. Знание молекулярной структуры гидратированных нанесенных оксидных ванадиевых катализаторов необходимо для лучшего понимания их каталитического действия, особенно в реакциях, протекающих с образованием H_2O , или механизм которых может определяться высокой подвижностью протона по сетке водородных связей из молекул воды, таких, на-

пример, как ОДГ и ДГ пропана. Квантово-химическим расчетом [41] показано, что образование активных центров пероксида ванадия в присутствии H_2O и O_2 значительно снижает энергетический барьер активации дегидрирования пропана.

На рис. 5 и 6 приведены изотермы адсорбции азота на нанесенных оксидованадиевых катализаторах и распределение пор по размерам (PSD), рассчитанное методом теории нелокального функционала плотности по программе NLDFT-silica из адсорбционных ветвей этих изотерм. Видно, что взаимодействие оксида ванадия, образующегося при разложении ванадийорганических комплексов, с поверхностью H-Ti-MCM-41 приводит к изменению формы изотермы – сглаживанию перегиба в области капиллярной конденсации и уменьшению объема адсорбированного газа. При на-

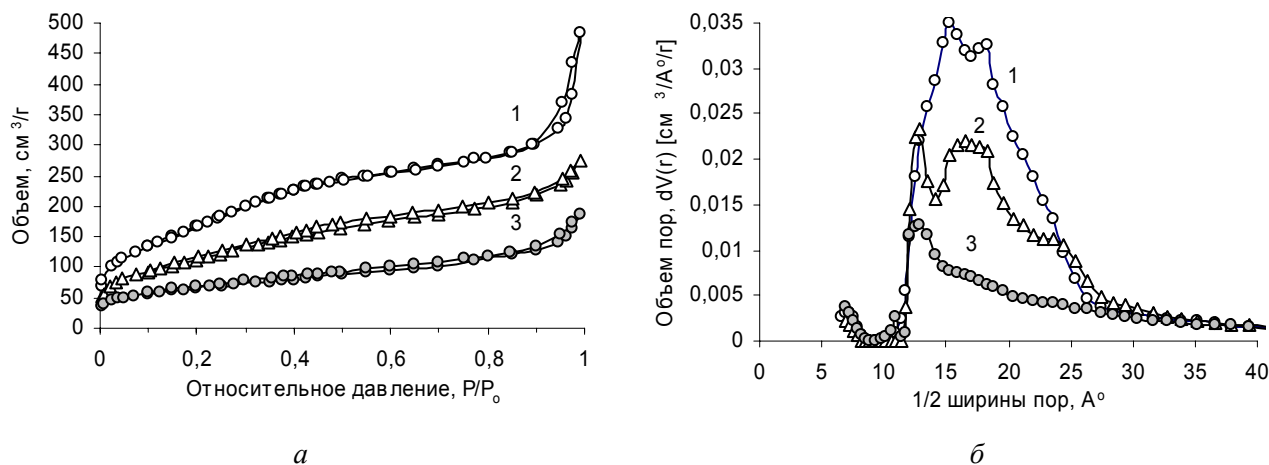


Рис. 6. Изменение формы изотерм адсорбции (а) и расчет методом NLDFT-silica PSD (б) для: 1 – H-Ti-MCM-41; 2 – 5% VO_x /H-Ti-MCM-41; 3 – 30% VO_x /H-Ti-MCM-41

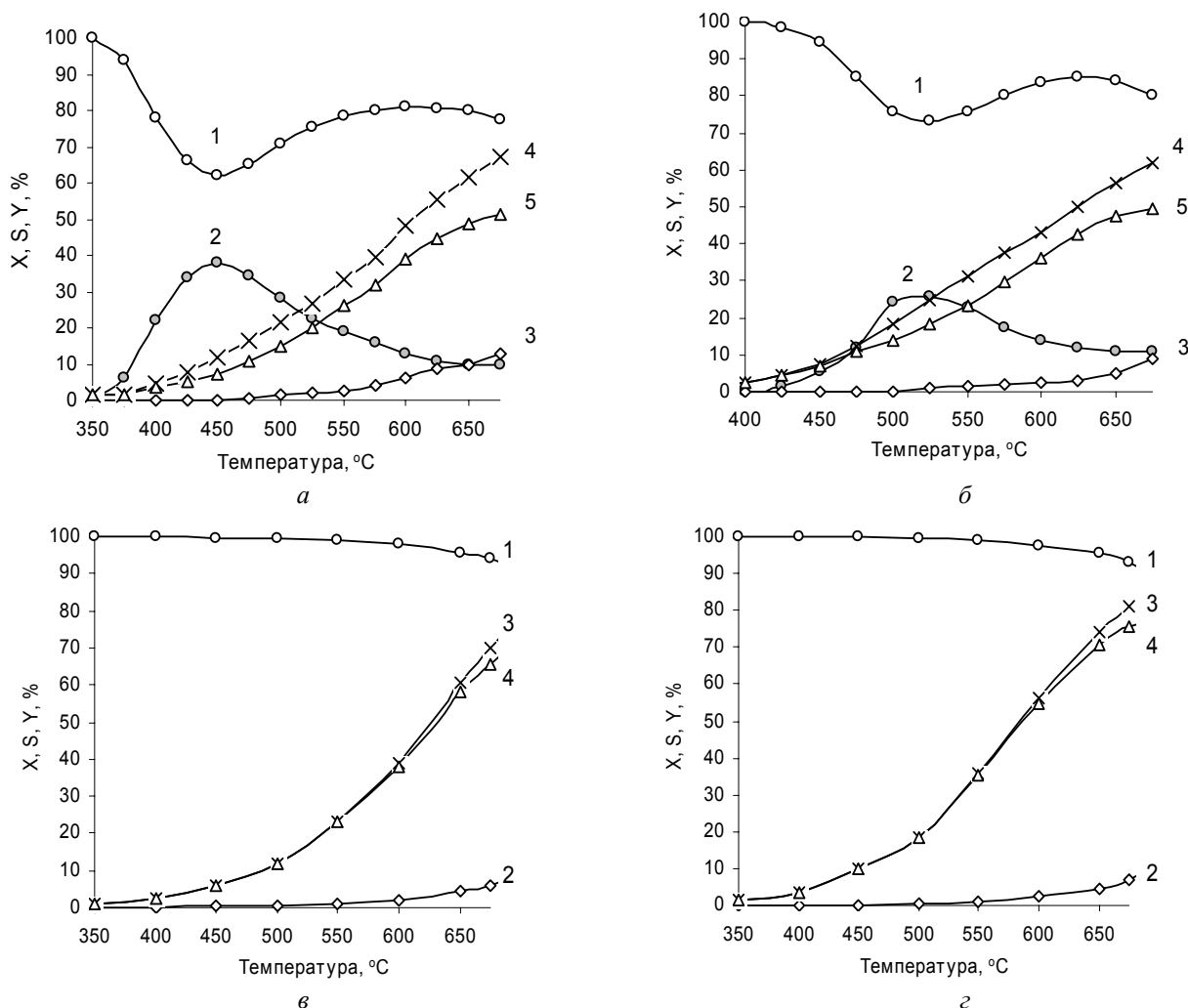


Рис. 7. Изменение каталитических характеристик при ОДГ пропана на: 20 % $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$ (а) и 5 % $VO_x/H-Ti-MCM-41$ (б) (1 – $S_{C_3H_6}$; 2 – S_{CO_x} ; 3 – $S_{C_xH_y}$; 4 – $X_{C_3H_8}$; 5 – $Y_{C_3H_6}$. Смесь – 7 об. % C_3H_8 , 3,5 об. % O_2 в He) и изменение каталитических характеристик при ДГ пропана на: 5 % $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$ (в) и 5 % $VO_x/H-Ti-MCM-41$ (г) (1 – $S_{C_3H_6}$; 2 – $S_{C_xH_y}$; 3 – $X_{C_3H_8}$; 4 – $Y_{C_3H_6}$. Смесь – 7 об. % C_3H_8 в Ar). Время контакта 2,5 с, скорость потока 30 мл/мин

несении 15 % V_2O_5 и лишь 5 % VO_x радиус мезопор $H-Ti-MCM-41$ уменьшается от $\sim 1,70$ до 1,25 нм. PSD исходного $H-Ti-MCM-41$ показывает наличие маленького пика, соответствующего радиусу пор $\sim 0,7$ нм. Подобный результат был получен при расчете PSD $Si-MCM-41$ по такой же модели NLDFT в работе [42]. Эту исходную микропористость $H-Ti-MCM-41$, согласно данным работ [28, 42], можно объяснить возможным наличием маленьких трещин в стенках пор, а также снижением структурной стабильности системы при изоморфном замещении больших, чем ионы Si ионов Ti в структуре MCM-41 и переводе ее в H-форму. Как видно из данных рис. 5, б и 6, б, объем микропор системы при росте количества нанесенного оксида ванадия увеличивается.

В таблице приведены основные структурно-адсорбционные характеристики образцов с различным содержанием ванадия, определенным рентгенофлуоресцентным анализом, и результаты измерения ки-

слотности поверхности образцов (А), полученные методом ТПД аммиака после адсорбции при комнатной температуре и удаления физически адсорбированной формы NH_3 . Данные определения микропористости образцов методом DFT подтверждаются и результатами анализа их t -графиков, приведенных в таблице в графе V_{Mic} . Объем микропор и его отношение к объему мезопор V_{Mic}/V_{DFT} растет при увеличении количества нанесенного оксида ванадия. Общая кислотность поверхности систем при этом также повышается.

На рис. 7 приведены примеры изменения каталитических характеристик нанесенных систем при повышении температуры в процессах ОДГ и ДГ пропана. При ОДГ пропана после снижения почти 100 %-й начальной селективности по пропилену, в следовых количествах образующегося при низких температурах реакции, устанавливается ее практически постоянный 80 %-й уровень. При этом S_{CO_x} в зависимости от количества нанесенного оксида проходит через различную

Таблица. Структурно-адсорбционные и кислотные характеристики поверхности $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$

	РФСА, %		$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{ДФТ}}$, см ³ /г	$V_{\text{Мис}}$, см ³ /г	$V_{\text{Мис}}/V_{\text{ДФТ}}$	$D_{\text{ДФТ}}$, нм	A , ммоль NH ₃ /г	$A/V_{\text{ДФТ}}$
	V	TiO ₂							
H-Ti-MCM-41	2,5		564,3	0,61	0,008	0,013	3,41	0,74	27,17
5%V ₂ O ₅ /H-Ti-MCM-41	2,5	2,4	518,6	0,567	0,012	0,021	3,41	0,767	30,03
10%V ₂ O ₅ /H-Ti-MCM-41	5,2	2,2	388,3	0,478	0,025	0,052	3,41	0,927	43,44
15%V ₂ O ₅ /H-Ti-MCM-41	7,3	2,1	374,1	0,463	0,033	0,071	2,50	1,111	53,75
20%V ₂ O ₅ /H-Ti-MCM-41	9,3	2,0	348,4	0,397	0,045	0,113	2,50	1,233	69,57
25%V ₂ O ₅ /H-Ti-MCM-41	11,0	1,9	323,9	0,269	0,091	0,338	2,50	1,400	116,6
2%VO _x /H-Ti-MCM-41	1,5	2,5	515,2	0,516	0,01	0,019	3,41	0,816	35,42
5%VO _x /H-Ti-MCM-41	3,5	2,3	392,9	0,383	0,023	0,061	2,58	0,918	52,91
15%VO _x /H-Ti-MCM-41	9,9	2,1	320,2	0,340	0,029	0,085	2,58	1,244	81,95
30%VO _x /H-Ti-MCM-41	17,6	1,8	233,1	0,251	0,036	0,143	2,58	1,636	146,0

интенсивности максимум. В статье [43] было показано, что это связано с происходящим восстановлением оксида ванадия в процессе реакции при деструктивной адсорбции пропилена на его окисленной поверхности с образованием CO_x . На восстановленной поверхности C_3H_6 адсорбируется преимущественно обратимо и $S_{C_3H_6}$ увеличивается. При температурах 650–675 °C выход C_3H_6 при ОДГ достигает своего максимального значения ~ 50 % (мол. доля), а селективность его образования начинает снижаться. При неокислительном ДГ пропана (рис. 7, в, з) $S_{C_3H_6}$ практически во всем диапазоне изменения температуры процесса остается на высоком и почти постоянном уровне, близком к 95 % моль. Максимум $Y_{C_3H_6}$ также достигается при высоких температурах и он ~ на 20 % больше, чем в процессе ОДГ. Интересно, что на 20 % $V_2O_5/H-Ti-MCM-41$ и 5 % $VO_x/H-Ti-MCM-41$ как при ОДГ, так и при ДГ пропана $Y_{C_3H_6}$ почти одинаковы.

На рис. 8 средний выход пропилена при температуре реакции 650–675 °C на образцах с содержанием нанесенного оксида ванадия, приведенном в таблице, сопоставлен с объемом их мезопор – $V_{\text{ДФТ}}$ и его соотношением с измеренной кислотностью поверхности систем – $A/V_{\text{ДФТ}}$. Видно, что максимальный выход пропилена, получаемый на образцах с различным содержанием оксида ванадия, приходится на определенный, оптимальный диапазон изменения этих величин.

Необходимость наличия у нанесенных катализаторов изолированных и умеренно кислых активных центров для получения большего выхода пропилена в процессах ДГ и ОДГ пропана показана в ряде работ, например [44–46]. Наиболее сильные кислотные центры способствуют деструкции молекул, а умеренно кислые центры вызывают дегидрирование пропана [44, 45]. Катализатор также, вероятно, участвует в зарож-

дении пропильных радикалов на поверхности, и общий механизм реакции складывается из гетерогенных, гетерогенно-гомогенных и гомогенных стадий [45, 46]. О влиянии размера пор силикатного носителя на протекание реакции дегидрирования пропана на оксиде ванадия получены противоречивые данные. Например, в работе [15] составы, образующиеся при нанесении ~ 4 % ванадия (по массе) на мезопористые силикаты MCF, SBA-15 и MCM-41 имели диаметр пор ~20; 6,5 и 2,5 нм соответственно. В процессе ОДГ для смеси с соотношением $C_3H_8:O_2:He = 1:1:8$ и при отношении навески катализатора к скорости потока смеси $W:F = 1$ ($\Gamma_{\text{кат.}}:c/\text{мл}$) больший выход C_3H_6 (27,8 %) при 550 °C был получен в системе V-MCF. В работе [16] образцы примерно таких же состава и структуры испытаны в более разбавленной смеси с соотношением $C_3H_8:O_2:He = 5:5:95$ при меньшем времени контакта, соответствующем отношению $W:F = 0,1$ ($\Gamma_{\text{кат.}}:c/\text{мл}$), при этом наиболее активным оказался образец V-MCM-41 ($Y_{C_3H_6} = 19$ % при 600 °C). Основываясь на этих данных, можно предположить, что для эффективной работы катализатора в процессе дегидрирования пропана необходимо обеспечить также оптимальную частоту взаимодействия пропана с активными каталитическими центрами на поверхности стенок мезопор, вызывающими активацию пропана с продолжением цепной реакции в объеме пор. Этому способствует определенный, зависящий от концентрации смеси, времени ее контакта и концентрации активных центров оптимальный размер диаметра и объема пор носителя. Полученные нами экстремальные зависимости выхода пропилена от величины объема мезопор катализаторов $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$ и от его соотношения с кислотностью активных центров на поверхности образцов (рис. 8) подтверждают такое предположение.

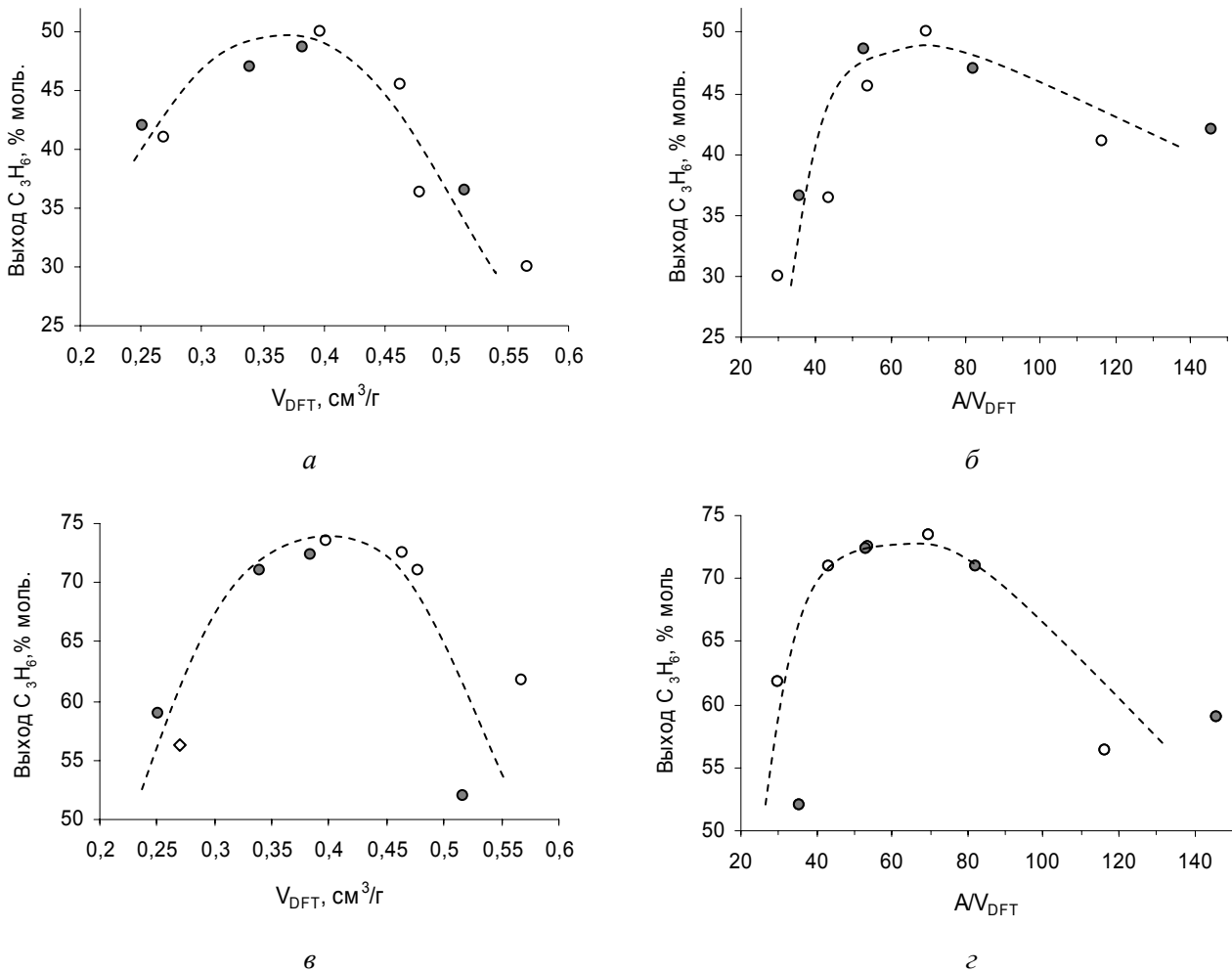


Рис. 8. Зависимость выхода пропилена при средней температуре 650–675 °С в процессе ОДГ (а), (б) и ДГ пропана (в), (г) на $x\%$ V₂O₅/H-Ti-MCM-41 – точки (○) и $x\%$ VO_x/H-Ti-MCM-41 – точки (●) от величины объема мезопор катализаторов (а, в) и от отношения кислотности их поверхности к объему мезопор (б, г)

Для более точного суждения о молекулярной структуре активных центров нанесенного оксида ванадия, как сделали вывод и авторы работ [29, 35], необходима более полная их характеристика с использованием многих спектроскопических современных методов исследования.

В заключение следует подчеркнуть, что применение мезопористой системы Ti-MCM-41 в качестве носителя оксидованадиевого катализатора позволило значительно увеличить выход пропилена в процессах дегидрирования пропана.

1. Брагинский О.Б., *Мировая нефтехимическая промышленность*, Москва, Наука, 2003.

2. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты органических и неорганических веществ*, Часть II, Санкт-Петербург, Профессионал, 2005.

3. *Мировой рынок пропилена*, <http://www.akpr.ru>.

4. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И., *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"*, 2010, **86** (6), 67.

5. Скарченко В.К., *Дегидрирование углеводородов*, Киев, Наук. думка, 1981.

6. Андрус Ф., Гребен К., *Химия и технология пропилена*, Ленинград, Химия, ЛО, 1973.

7. Ройтер В.А., *Каталитические свойства веществ*, Киев, Наук. думка, 1968.

8. Реми Г., *Курс неорганической химии*, Москва, Мир, 1974, Т. 2.

9. Пахомов Н.А., Кашкин В.Н., Молчанов В.В., Носков А.С., *Газохимия*, 2008, **4** (3), 66.

10. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е., *Окислительное дегидрирование углеводородов*, Москва, Химия, 1980.

11. Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D., Giordano N., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **135**, 1.

12. Matra G., Arena F., Coluccia S. et al., *Catal. Today*, 2000, **63**, 197.

13. Monaci R., Rombi E., Soinas V. et al., *Appl. Catal.*

- A: *General*, 2001, **214**, 203.
14. Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M. et al., *J. Catal.*, 2001, **203**, 443.
15. Liu Y.-M., Feng W.-L., Li T.-C. et al., *Ibid.*, 2006, **239**, 125.
16. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **110**, 157.
17. Watson R.B., Ozkan U.S., *J. Catal.*, 2000, **191**, 12.
18. Van Der Voort P., White M.G., Vansant E.F., *Langmuir*, 1998, **14**, 106.
19. Baltés M., Cassiers K., Van Der Voort P. et al., *J. Catal.*, 2001, **197**, 160.
20. Hanu A.-M., Liu S., Meynen V. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **95**, 31.
21. Goncalves M.L., Dimitrov L.D., Jorda M.H. et al., *Catal. Today*, 2008, **133**, 69.
22. Iannazzo V., Neri G., Galvagno S. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **246**, 49.
23. Xue M., Chen H., Ge J., Shen J. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **131**, 37.
24. Barbosa G.N., Oliveira H.P., *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, 3009.
25. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al., *Langmuir*, 1999, **15**, 5694.
26. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов К.М., *Журн. физ. химии*, 1993, **67** (10), 2082.
27. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д. и др., *Вісн. НА України*, 2005, **3**, 201.
28. Халдеева О.А., Трухан Н.Н., *Успехи химии*, 2005, **75** (5), 460.
29. Weckhuysen B.M., Keller D.E., *Catal. Today*, 2003, **78**, 25.
30. Богомолов В.Н., *Успехи физ. науки*, 1978, **124** (1), 171.
31. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А., *Успехи химии*, 2004, **73** (9), 974.
32. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В., *Строение и химия поверхности кремнезема*, Киев, Наук. думка, 2007.
33. Amiri A., Oye G., Sjoblom J., *Coll. Surf. A: Phys. Chem.*, 2009, **349**, 43.
34. Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 10842.
35. Keller D.E., Visser T., Soulimani F. et al., *Vibrat. Spectros.*, 2007, **43**, 140.
36. Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., *Progr. Surf. Sci.*, 2003, **73**, 117.
37. Anaissi F.J., Engelmann F.M., Araki K, Toma H.E., *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 621.
38. Wang C.-B., Herman R.G., Shi C. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2003, **247**, 321.
39. Livage J., *Materials*, 2010, **3**, 4175.
40. Волков В.Л., Захарова Г.С., Переляева Л.А., *Журн. неорг. химии*, 2006, **51** (1), 47.
41. Cheng M.-J., Chenoweth K., Oxgaard J. et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**, 5115.
42. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1013.
43. Редькина А.В., Белокопытов Ю.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2007, **46** (6), 373.
44. Bandiera J., Dufaux M., Ben Taarit Y., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148**, 283.
45. Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J.-M., Mirodatos C., *Catal. Today*, 1996, **132**, 81.
46. Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E., *J. Catal.*, 2000, **195**, 244.

Поступила в редакцию 23.03.2012 г.

**Синтез із титанаеросилу
мезопоруватих систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ з нанесеним V_2O_5 ,
їх фізико-хімічні та каталітичні властивості
II. Отримання каталізатора $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H--Ti--MCM-41}$
і його властивості у процесі дегідрування
пропану в пропілен**

А.В. Редькіна¹, Н.Д. Коновалова¹, К.М. Хоменко¹, О.І. Оранська²

¹*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13*

²*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17*

Показано, що при нанесенні оксиду ванадію методом окиснювального розкладання оксалатного й ацетилацетонатного комплексів ванаділу на поверхню Н-форми мезопоруватої структури Ti--MCM-41 її впорядкованість порушується, діаметр і об'єм мезопор зменшуються, але в процесах дегідрування пропану в пропілен як за відсутності, так і за наявності кисню в реакційній суміші пропан–інертний газ отримані каталізатори високоактивні. Максимальний вихід пропілену за 650–675 °С екстремально залежить від сформованого об'єму пор та його співвідношення з кислотністю активних центрів на поверхні систем і припадає на певний оптимальний діапазон зміни цих величин.

**Synthesis from titanaerosil,
of mesoporous systems $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$
with supported V_2O_5 ,
their physical-chemical and catalytic properties
II. Obtaining of catalyst $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H--Ti--MCM-41}$
and its properties in the processes
of dehydrogenation of propane to propylene**

A.V. Redkina¹, N.D. Konovalova¹, K.N. Khomenko¹, E.I. Oranskaya²

¹*Institute of Sorption and Problem Endoecology NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine*

²*A.A. Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17, General Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine*

It has been shown that upon supporting oxide of vanadium by the method of oxidizing decomposition of vanadium oxalate and vanadium acetylacetonate complexes on the H-form surface of mesoporous structure of Ti--MCM-41 its order is violated, diameter and volume of mesopores is diminished, but in the processes of dehydrogenation of propane to propylene, both in the absence and in the presence of oxygen in reactionary mixture propane – rare gas the obtained catalysts demonstrates high activity. The maximal yield of propylene at 650–675 °C depends extremely on the formed volume of pores and the volume correlation with acidity of active sites on the surface of the systems and falls within a certain optimal range of the values change.