

Синтез из титанаэросила мезопористых систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с нанесенным V_2O_5 , их физико-химические и каталитические свойства I. Гидротермальный синтез, кислотные и каталитические свойства Ti-MCM-41 в процессе дегидрирования пропана

А.В. Редькина¹, Н.Д. Коновалова¹, К.Н. Хоменко¹, Ю.В. Белокопытов²

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

²Национальный авиационный университет,
Украина, 03680 Киев, просп. Космонавта Комарова, 1

Показано, что гидротермальный темплатный щелочной синтез мезопористой структуры Ti-MCM-41 на основе пирогенного титанаэросила с изоморфно введенными ионами титана вместо ионов кремния в матрице SiO_2 дает возможность упростить синтез мезопористого материала, сохраняя при этом исходное состояние ионов титана. Установлено, что полученная мезопористая система содержит более изолированные и более сильные кислотные центры по сравнению с таковыми в титанаэросиле и проявляет более высокую каталитическую активность в процессах дегидрирования пропана в пропилен как в кислородсодержащей, так и в бескислородной реакционной смеси пропана с инертным газом.

Исследование способов получения и свойств титано-силикатных мезопористых систем Ti-MCM-41 началось после успешного гидротермального синтеза (ГТС) в 1983 г. микропористого титанзамещенного цеолита TS-1 [1] путем взаимодействия алкооксидов кремния и титана в среде органического основания – тетрапропиламмоний гидроксида. Цеолит имел кристаллическую структуру типа MFI (такую же, как у синтетического Al-замещенного цеолита ZSM-5 [2]), в которой часть атомов Si была изоморфно замещена ионами титана (IV) и характеризовался трехмерной сеткой каналов диаметром 0,53–0,56 нм [3]. Подобно ZSM-5, послужившему основой для производства эффективных кислотных катализаторов многих многотоннажных процессов в нефтепереработке [4], TS-1 оказался лучшим твердым катализатором реакций жидкофазного окисления органических соединений водным раствором пероксида водорода [5, 6]. Каталитическая активность TS-1 зависела от содержания тетраэдрически координированных катионов титана в его структуре. Внеструктурный TiO_2 с октаэдрической координацией катионов титана способствовал разложению H_2O_2 и снижению селективности процессов [3]. Однако в отличие от цеолитов типа ZSM-5, в каркасах которых соотношение Si:Al можно было изменять в широких пределах (от 2,5 до 100 и более), в структуру TS-1 удавалось включить только 1,0–2,5 % титана (по массе) [7]. Это объясняется значительным различием ионных радиусов Ti^{4+} (0,64 Å) и Si^{4+} (0,39 Å) [8] (это

существенно больше величины 0,15, которая, согласно данным работы [9], ограничивает возможность изоморфного обмена), а также отношением радиусов Ti^{4+} и O^{2-} (1,36 Å), равном 0,470, в отличие от пары Si^{4+} и O^{2-} , для которой оно равно 0,287 [8]. Вместе с тем, по данным работы [10], при образовании титаносиликагелей происходило изоморфное замещение Si^{4+} на Ti^{4+} в широком интервале содержания TiO_2 (молярная доля до 15 %, Si:Ti = 5,7). Как считают авторы работы [11], это значит, что в отсутствие четкого ближнего порядка и жестких структурных ограничений некоторые различия в химической природе и строении кислородных соединений Si и Ti не препятствуют их изоморфному сочетанию в титаносиликатном каркасе.

В 1992 г. была опубликована работа [12], посвященная синтезу мезопористых силикатных материалов, названных M41S или MCM-41. Авторы сформировали новое направление нанотехнологии, основанное на соосаждении неорганического материала с надмолекулярным агрегатом органических молекул – поверхностно-активными веществами (ПАВ или сурфактантами – S), сопровождающееся самосборкой жидкокристаллических мезофаз. После удаления ПАВ из систем формировались мезопористые материалы – MCM, текстура которых характеризовалась дальним порядком периодичности и регулярной гексагональной упаковкой цилиндрических пор диаметром 3,0–3,5 нм, разделенных тонкой аморфной силикатной стенкой (< 1 нм). MCM-41 с Ti в структуре впервые был синте-

зирован в 1993 г. [13]. Ожидалось, что мезопористая структура Ti-MCM-41 при отсутствии в ней ближнего порядка позволит ввести больше тетраэдрически координированного Ti, чем в TS-1, и тем самым создать большее количество активных каталитических центров, но ожидание не оправдалось. Внедрение Ti в структуру MCM-41 сопровождалось увеличением параметров решетки и толщины стенки (от 0,8 до 1,0–1,5 нм) [14]. Без разрушения структуры MCM-41 можно было ввести от 0,35 до 2,50 % Ti (по массе). Однако при массовой доле Ti выше 1 % в дополнение к обычным мезопорам в образце возникали вторичные нерегулярные впадины и четкость структуры искажалась [15]. По мнению авторов работы [16], такое несовершенство структуры Ti-MCM-41 связано с неоднородностью координационного состояния, нерегулярностью локализации атомов Ti в каркасе MCM и наличием внекаркасного Ti – вплоть до образования отдельной фазы TiO₂.

Установлено [15, 17, 18], что в тетраэдрической координации Ti внедряется в структуру MCM-41 наиболее полно, если при ГТС в качестве источников использовать алкоксиды Ti и Si (например, дорогостоящие тетраэтилортосиликат Si(OC₂H₅)₄ и тетраэтилортотитанат Ti(OC₂H₅)₄). Однако, поскольку гидролиз соединений титана происходит намного быстрее, то для предотвращения образования связей Ti–O–Ti при конденсации групп Ti–OH и обеспечения возможности включения титана в структуру силикатных образцов такой синтез необходимо строго контролировать, что осуществляется добавлением в реакционную смесь синтеза комплексообразователей, сорастворителей или сосуфранктантов. Избыточный, невнедренный Ti образует фазу октаэдрически координированного TiO₂ [15, 17, 18].

Логично предположить, что синтез микро- или мезопористых титаносиликатных систем можно упростить, если исходная реакционная смесь будет содержать структурные единицы со связями Ti–O–Si и тетракоординированными ионами титана(IV). В качестве такого материала пригодны высокодисперсные смешанные оксиды титана и кремния – пирогенные титан-аэросилы (ТАС), получаемые в Украине в заводских условиях. Они производятся совместным гидролизом паров SiCl₄ и TiCl₄ в воздушно-водородном пламени при температурах ≥ 1000 °С. В этих жестких условиях цепной разветвленный процесс горения водорода с образованием промежуточных активных радикалов создает множество каналов генерации связей Si–O–Si, Si–O–Ti, Ti–O–Ti [19]. При низкой концентрации TiCl₄ в реакционной смеси атомы Ti в формирующемся ТАС в тетраэдрической координации с кислородом изоморфно замещают Si в матрице SiO₂ (мас. доля не более 2,5 % содержания TiO₂) и сосредоточиваются в поверхностном слое глобул его аморфной структуры. С увеличением массовой доли TiO₂ сверх 5 % формиру-

ется отдельная кристаллическая фаза октаэдрически координированного Ti, связанная с кремнекислородными тетраэдрами через атомы кислорода, и образуются цепочки связей Si–O–Ti [20].

Исходя из этого, логично предположить, что системы ГТС Ti-MCM-41 можно усовершенствовать, применяя ТАС как единственный источник Ti и Si поскольку наличие в составе ТАС внедренных тетракоординированных ионов Ti(IV) может быть сохранено и перенесено в структуру пористого материала: присутствие структурных единиц со связями Si–O–Ti преимущественно на поверхности глобул ТАС может способствовать их первоочередному взаимодействию с функциональными группами темплата, покрываясь затем диоксидом кремния, поэтому после удаления темплата поверхность образованных мезопор может быть обогащена каталитически активными центрами ионов титана.

Исследование свойств системы Ti-MCM-41 в реакции жидкофазного окисления легких алкенов пероксидом водорода показало, что ее кислотность и активность намного ниже, чем TS-1 [14,17], но мезопористость, большая площадь внутренней поверхности (~ 1000 м²/г), значительное количество поверхностных OH-групп и наличие активных центров тетраэдрически координированного Ti в структуре делают Ti-MCM-41 перспективным катализатором крекинга углеводородов [21] и окисления больших молекул [22, 23]. Замечено также, что наличие ионов титана(IV) в силикатном носителе активной фазы процесса окислительно-го дегидрирования (ОДГ) пропана и его структура MCM-41 способствуют увеличению выхода пропилена [24–26].

Получение пропилена дегидрированием пропана на оксиде ванадия, нанесенном на различные пористые носители, в настоящее время широко исследуется в связи со значительным повышением спроса на чистый пропилен [27]. В работе [28] показано, что при нанесении оксида ванадия на титан-аэросил ТАС-1,4, содержащий ионы титана(IV) только в виде изоморфного замещения ими ионов Si(IV), выход пропилена в процессе ОДГ пропана существенно больше, чем при нанесении на аэросил или ТАС, содержащие фазу TiO₂. В первой части этой работы была поставлена задача из ТАС-1,4 синтезировать систему Ti-MCM-41, идентифицировать ее структуру, определить адсорбционно-текстурные параметры, кислотные свойства и каталитическую активность; во второй – определить влияние нанесения активной фазы ванадия на стабильность структуры Ti-MCM-41 и активность полученного нанесенного катализатора в процессе дегидрирования пропана в пропилен.

Экспериментальная часть

Гидротермальный синтез титаносиликатной мезопористой структуры – Ti-MCM-41 – проводили из геля пирогенного титан-аэросила ТАС-1,4 путем

электростатического взаимодействия катионов органического темплата S^+ и неорганических анионов Γ^- в щелочной среде. Темплатом для получения мезопористых молекулярных сит служил цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТМА-Br) – $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. Состав реакционной смеси (в молях в пересчете на оксиды) был следующим: $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{ЦТМА-Br}:\text{H}_2\text{O} = 0,01 : 1 : 0,2 : 0,2 : 30$.

Рассчитанные количества NaOH и темплата растворяли в дистиллированной воде при осторожном нагревании и перемешивании магнитной мешалкой до полного растворения темплата. В полученный прозрачный раствор добавляли рассчитанные количества ТАС, смесь гомогенизировали перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе. Образовавшийся гель переносили в тефлоновый стаканчик, помещали в стальной герметичный автоклав и оставляли его при комнатной температуре на 1 сут. для протекания процесса старения геля. Затем автоклав в течение 1 сут. выдерживали в сушильном шкафу при 140 °С. Продукт, полученный при ГТС, промывали до нейтральной реакции промывных вод, сушили при 110 °С и удаляли темплат прокаливанием образца на протяжении 6 ч при 560 °С. Для перевода образца в активную Н-форму проводили реакцию ионного обмена Na^+ , содержащегося в порах образца, на H^+ путем обработки 2 М раствором NH_4Cl в течение 6 ч при 90 °С. Затем образец фильтровали, промывали, сушили и прокаливали при 560 °С.

Дифрактограммы рентгенофазового анализа исследуемых образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu K_α линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке с геометрией съемки по Брэггу–Брентано. Доступ к малоугловой области осуществлялся с помощью дополнительно установленных коллимирующих щелей перед образцом и счетчиком.

Количество TiO_2 в синтезированном материале определяли рентгенофлуоресцентным спектрометрическим анализом (РФСА) на энергодисперсном рентгенофлуоресцентном спектрометре “ElvaX 2.7”. Для калибровки прибора использовали навески чистого TiO_2 .

Спектры диффузионного отражения (ДО) образцов в УФ- и видимой областях света (20–800 нм) снимали на спектрофотометре Specord M-40 (“Carl Zeiss”, Jena, Germany) без предварительной вакуумной обработки.

Микрофотографии синтезированных структур получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) с помощью электронного микроскопа JEOL JEM 100 CX 11. Порошки образцов в виде суспензии в особо чистом ацетоне наносили на углеродную подложку и снимали при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Изотермы адсорбции азота получали на приборе ASAP 2405 N Micromeritics по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 623 К. Их подвергали традиционному анализу, который включал определе-

ние удельных поверхностей BET (S_{BET}) в обычно используемой области $P/P_0 = 0,05\text{--}0,30$. Распределение пор по размерам рассчитывали методами ВЈН ($D_{\text{ВЈН}}$) и NLDFIT (D_{DFIT}), объем микропор ($V_{\text{Міс}}$) – t -методом. Полные объемы порового пространства (V_{Σ}) были получены из значений адсорбции при давлении $P/P_0 = 0,95$.

Кислотность образцов определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака после его адсорбции при комнатной температуре (20 °С), подачей доз NH_3 в поток газа-носителя гелия до полного насыщения поверхности и удаления продувкой в нем физически адсорбированного NH_3 . Скорость повышения температуры при ТПД составляла 8 град/мин. Подробно методика измерений изложена в работе [29].

Каталитическую активность образцов (0,3 г, частицы размером 0,25–0,5 мм) определяли в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см и внутренним диаметром 0,5 см. Пустой объем реактора до и после слоя катализатора инертным наполнителем не заполняли. Реакционная смесь состояла из C_3H_8 (об. доля 7 %) и O_2 (3,5 %) в гелии или C_3H_8 (7 %) в аргоне. Время контакта смеси с катализатором поддерживали на уровне 4 с. После проведения реакции при 300 °С в течение 2 ч, температуру повышали на 25 градусов через каждые 30 мин до 700 °С. Продукты реакции анализировали на хроматографических колонках, наполненных силикагелем и молекулярными ситами с использованием пламенно-ионизационного детектора и катарометра. Каталитические характеристики рассчитывали в виде степени превращения пропана – $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, селективности образования пропилена – $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$, продуктов крекинга – $S_{\text{C}_x\text{H}_x}$ (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4), продуктов окисления – S_{CO_x} (CO и CO_2) и выхода пропилена – $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Дифрактограммы и УФ-ДО-спектры полученной структуры приведены на рис. 1, а–в. На дифрактограмме образца, гидротермально синтезированного из ТАС-1,4 после удаления темплата, в области малых углов (рис. 1, а) выделяются интенсивный пик с индексом межплоскостных расстояний (hkl) – (100) и три более слабых пика – (110), (200), (210). Эти рефлексии характеризуют мезоструктурированные материалы с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор, типичной для Ti-MCM-41 [14, 17, 30]. В соответствии с методом оценки размера мезопор, предложенным в работе [30], внутренняя структура такой мезофазы характеризуется значениями межплоскостных расстояний – d_{hkl} и параметром элементарной ячейки идеальной гексагональной упаковки цилиндров – α_0 , равным сумме диаметра мезофазы ($D_{\text{М}}$) и толщины стенки мезофазы (h_{W}): $\alpha_0 = D_{\text{М}} + h_{\text{W}}$. Для двухмерной гексагональной (сотовой) упаковки мезопор α_0 можно определить из рентгенографических данных, при этом должно наблюдаться равенство соотношений: $\alpha_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} =$

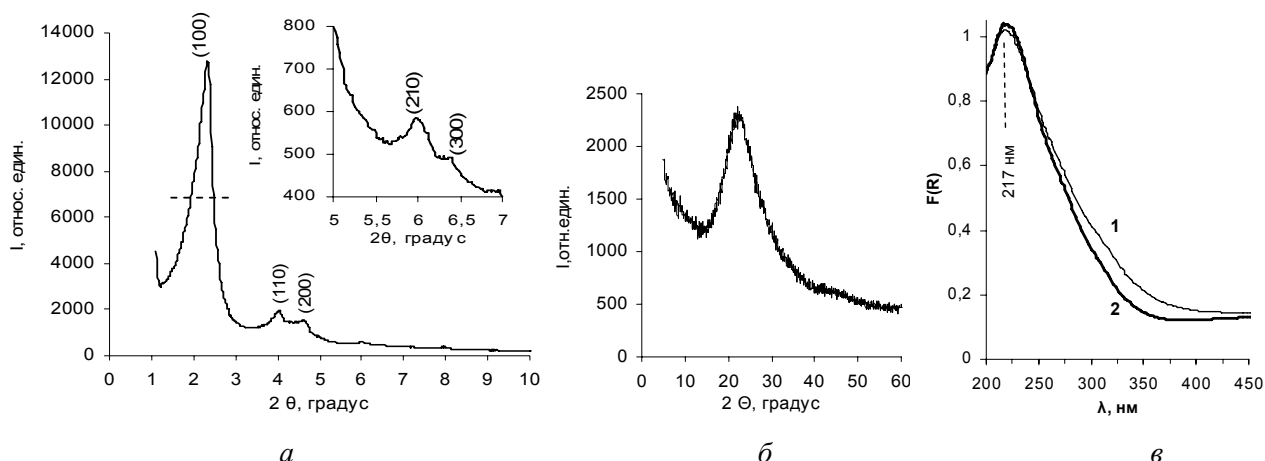


Рис. 1. Диффрактограмма на малых (а) и больших (б) углах мезопористого титаносиликата Ti-MCM-41 и сравнение УФ-ДО спектров (в) ТАС-1,4–1 и Ti-MCM-41–2

$= 2d_{110} = 4d_{200}/\sqrt{3} = 2d_{210}\sqrt{7}/\sqrt{3}$ [30]. Значения межплоскостных расстояний d_{hkl} определяются по уравнению Брегга–Вульфа: $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$ (где коэффициент отражения $n = 1$, длина волны излучения $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418$ Å). Расчет величин d_{hkl} и α_0 из значений углов, соответствующих пикам на рис. 1, а, приведен в табл. 1. Как видим, параметр α_0 практически постоянный, по этим данным гексагональную упаковку пор можно считать доказанной. Согласно работе [17], пик (100) у Ti-MCM-41 имеет ширину на полувысоте ($w_{h/2}$), равную $(0,4-0,7)^\circ$. Линия, проведенная на рис. 1, а, посередине высоты пика (100), показывает, что $w_{h/2} = 2,30-1,72 = (0,58)^\circ$. Дополнительно в области больших углов мезопористый титаносиликат (рис. 1, б) показывает аморфное гало, типичное для некристаллических систем, в том числе и для Ti-MCM-41.

УФ-спектроскопия диффузионного отражения – наиболее доступный метод определения состояния ионов Ti(IV). Согласно многочисленным литературным данным, частота колебаний в УФ-ДО-спектрах титаносиликатов зависит как от координационного числа Ti(IV), так и от степени его изолированности (дисперсности) в силикатной матрице [17]. УФ-ДО-спектр синтезированного образца по сравнению со спектром исходного ТАС-1,4, снятым при комнатной температуре без предварительного прогрева и вакуумирования, приведены на рис. 1, в. Они характеризуются

положением края сильного отражения и максимумами полос поглощения, определяемыми переносом заряда лигандов на незаполненную d -орбиталь металлического иона (ПЗЛМ): лиганды O^{2-} , OH^- , SiO^- , TiO^- ; ион Ti^{4+} . Полосу с максимумом ПЗЛМ при 205–208 или 210–225 нм, наблюдающуюся в спектрах вакуумированного или невакуумированного TS-1, относят к переносу заряда от O^{2-} к изолированному Ti^{4+} , находящемуся в тетраэдрическом координационном окружении в структуре TS-1 [3, 31–33]. Полоса при 250–280 нм соответствует октаэдрически скоординированному внеструктурному Ti(IV) [31, 34]. В УФ-ДО-спектрах мезопористых титаносиликатов с содержанием титана меньше 2,5 %, как правило, наблюдается основная полоса с максимумом при 220–230 нм, на которой часто имеется плечо в области 250–280 нм [17, 32, 33]. Полосу относят к изолированному состоянию Ti(IV) в искаженном тетраэдрическом [35] или пента(окта)эдрическом [3, 32, 36] координационном окружении.

Из приведенных спектров видно, что ТАС-1,4 характеризуются интенсивной узкой полосой ПЗЛМ с максимумом при 217 нм, которую, учитывая условия записи спектра, согласно данным литературы, можно с уверенностью отнести к изолированному состоянию титана(IV) в тетраэдрическом координационном окружении O^{2-} в аморфной структуре ТАС. Интенсивность этой полосы сохраняется и в синтезированном Ti-MCM-41, а ее максимум даже немного смещается в микроволновую область (от 217 до 215 нм). Это может указывать на полный перенос ионов титана, содержащихся в ТАС-1,4, в синтезированную пористую систему и сохранение или увеличение в них степени изолированности ионов Ti^{4+} в матрице кремнезема.

Структуру образцов, определенную по данным РФА, подтверждают и электронно-микроскопические снимки ТЭМ, приведенные на рис. 2. Они наглядно показывают наличие у Ti-MCM-41 регулярной пористой структуры дальнего порядка с гексагональной упаковкой унифицированных мезопор.

Таблица 1. Расчет структурных параметров d_{hkl} и α_0 мезопористого титаносиликата

hkl	2θ	$\sin \theta \cdot 10^2$	d_{hkl} , нм	α_0 , нм
(100)	2,14	1,8674	4,12821	4,76699
(110)	3,70	3,2283	2,38794	4,77579
(200)	4,28	3,7341	2,06447	4,76782
(210)	5,64	4,9198	1,56692	4,78707

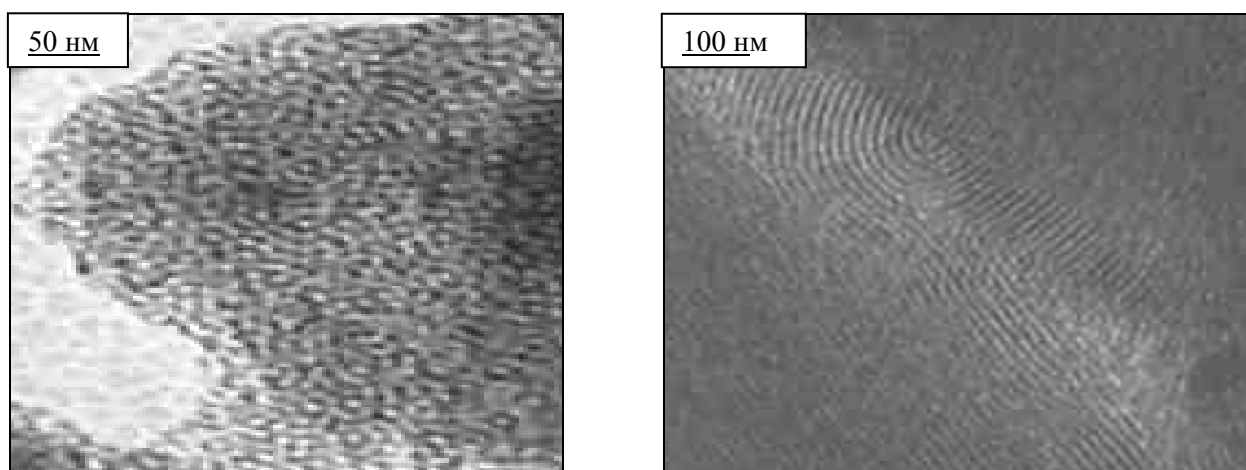


Рис. 2. Светлопольное изображение мезопористого Ti-MCM-41 при разных ракурсах и увеличениях. ТЭМ-микрофотографии на электронном микроскопе JEOL JEM-100 CX 11

В табл. 2 сравнены текстурные характеристики ТАС-1,4, синтезированного Ti-MCM-41 и его Н-формы, полученные в результате анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3, а), и результаты определения содержания титана в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа. Как видно, РФСА не показывает изменений концентрации TiO_2 в системе Ti-MCM-41 ни в ее исходной, ни в активированной Н-форме по сравнению с ТАС-1,4.

Изотерма ТАС-1,4 имеет вид изотерм III типа [37], характерный для непористых твердых тел (рис. 3, а, кривая 3). Такие изотермы часто описываются уравнением Ленгмюра. Заполнение поверхности и дальнейшая полимолекулярная физическая адсорбция азота происходят при более высоких значениях P/P_0 [37]. При определении распределения объема пор по размеру их радиусов методом теории нелокального функционала плотности NLDFT [38, 39] у ТАС-1,4 выявлены отсутствие выраженной пористости (рис. 3, б, кривая 3) и наличие текстурной микропористости на поверхности частиц титанаэросила. Средний диаметр измеренного межчастичного пространства ТАС-1,4 высок и равен ~ 50 нм.

Изотерма Ti-MCM-41 – типичная изотерма IV типа (рис. 3, а, кривая 1). Она характерна для мезопористых объектов и свидетельствует о наличии пор с характерными размерами в диапазоне 2–100 нм, которые заполняются по механизму капиллярной конденсации. В этой изотерме могут быть выделены три различные адсорбционные области: первая – $0,01 < P/P_0 < 0,42$ –

соответствует смещению адсорбированных слоев на стенках поры; вторая – $0,42 < P/P_0 < 0,80$ – связана с капиллярной конденсацией азота в порах; третья область – $P/P_0 > 0,80$ – относится к многослойной адсорбции на внешней поверхности твердого образца. Точка острого перегиба при $P/P_0 > 0,3$ (между 0,35 и 0,40), характерная для капиллярной конденсации, указывает на однородное распределение размера мезопор, типичное для МСМ 41 [40, 41]. Практическое отсутствие на изотерме обычного гистерезиса, когда равновесная десорбционная ветвь изотермы располагается над равновесной адсорбционной, также свидетельствует об однородном характере мезопор [41].

Рассчитанные площадь поверхности по BET (~ 700 $\text{m}^2/\text{г}$) и диаметр мезопор синтезированной системы методом NLDFT D_{DFT} ($\sim 3,5$ нм) соответствуют опубликованным в литературе значениям, характерным для Ti-MCM-41 [17]. Расчет текстурных параметров классическим методом ВДН [42], не учитывающим, как известно [33], поры размером менее 2,0 нм и более чем на 1,0 нм недооценивающим размер мезопор [38], соответственно приводит к меньшим значениям $D_{\text{ВДН}}$ (табл. 2). Перевод Ti-MCM-41 в Н-форму немного разупорядочивает систему – сглаживается ступень перегиба на изотерме образца (рис. 3, а, кривая 2), уменьшается площадь BET поверхности образца, увеличивается внешняя поверхность мезофазы (табл. 2). Узкое NLDFT-распределение мезопор по радиусам, характерное для исходной Ti-MCM-41 (рис. 3, б), несколько расширяется, и у Н-Ti-MCM-41 проявляется неболь-

Таблица 2. Характеристики поверхности и структуры титаносиликатов

Образец	% TiO_2 РФСА	S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	V_{Σ_2} , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{Mес}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{Mис}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВДН}}$, нм	D_{DFT} , нм	$D_{\text{ср}}$, нм	h_w , нм
ТАС-1,4	2,5	173	2,165		0,006			50,1	
Ti-MCM-41	2,5	714	0,737	0,624	0	2,45	3,64	4,14	1,13
Н-Ti-MCM-41	2,5	564	0,746	0,61	0,008	2,09	3,41	5,41	1,36

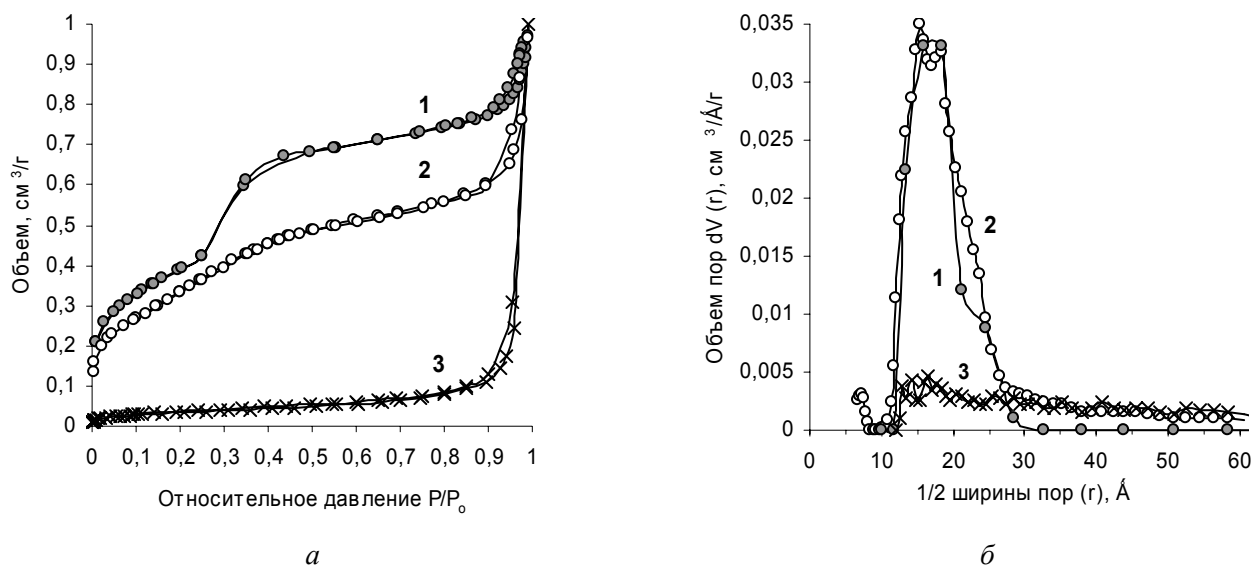


Рис. 3. Форма изотермы адсорбции азота (а) и распределение мезопор по размерам радиусов, рассчитанное методом NLDFIT (б): 1 – Ti-MCM-41, 2 – H-Ti-MCM-41, 3 – TAC-1,4

шая текстурная микропористость, что можно объяснить, как и в работе [39], образованием маленьких трещин в стенках пор.

Расчет толщины стенки между мезопорами (h_w) по разности между величиной α_0 , вычисленной из рентгеноструктурных данных и D_{DFIT} , определенной методом NLDFIT (табл. 2) показал, что h_w Ti-MCM-41 при переводе в H-форму увеличивается от 1,13 до 1,36 нм. Такая толщина h_w (1,0–1,5 нм) обычно характерна для Ti-MCM-41 [17].

Данные каталитических испытаний H-Ti-MCM-41 по сравнению с данными для TAC-1,4 и измерениями гомогенного протекания реакции в пустом реакторе в процессе ОДГ пропана представлены на рис. 4. Как отмечалось в работе [43], цепная радикальная реакция термического разложения пропана при наличии кислорода начинается с образования следовых количеств пропилена, который является промежуточным продуктом реакции полного окисления пропана. Подробно стадии этого процесса были описаны в работе [28]. Активные центры Ti(VI), содержащиеся в TAC-1,4 и H-Ti-MCM-41, катализируют дегидрирование пропана, способствуя, вероятно, его активации и образованию пропильных радикалов, что приводит к повышению селективности и выхода пропилена (рис. 4, б, з). При этом H-Ti-MCM-41 в большей мере, чем TAC-1,4, увеличивает степень превращения пропана при 300–650 °С (рис. 4, а). В результате при несколько меньшей селективности образования пропилена (рис. 4, б), выход пропилена на H-Ti-MCM-41 является существенно большим (рис. 4, з). При температуре, близкой к 700 °С, наличие катализатора и кислорода в реакционном потоке тормозит интенсивно протекающую цепную радикальную реакцию, и выход пропилена снижается, что согласуется с данными работы [43].

Еще в большей степени каталитическое действие активных центров Ti(VI) проявляется при дегидрировании (ДГ) пропана в реакционной смеси, не содержащей O₂ (рис. 5). При отсутствии ускоряющего влияния кислорода образование следовых количеств C₃H₆ в пустом реакторе наблюдается лишь при достижении 550 °С, в то время как на TAC-1,4 и H-Ti-MCM-41 он со значительно большей селективностью образуется уже при 400 °С (рис. 5, б). В процессе ДГ X_{C₃H₆} ниже, чем в ОДГ (рис. 5, а), но S_{C₃H₆} выше, поэтому Y_{C₃H₆} к ~700 °С (рис. 5, з) достигает значений, близких к получаемым при ОДГ, при этом на H-Ti-MCM-41 выход C₃H₆ также выше.

Такие отличия каталитической активности H-Ti-MCM-41 по сравнению с таковой для TAC-1,4 могут быть связаны не только с формированием пористой структуры, но и с изменением кислотных свойств поверхности системы. Измерение адсорбции аммиака на поверхности образцов показало, что общая кислотность у TAC-1,4 выше, чем у H-Ti-MCM-41, так как количество NH₃, хемосорбированного при комнатной температуре, составляет соответственно 0,868 и 0,740 ммоль NH₃/г или 5·10⁻³ и 1,3·10⁻³ ммоль NH₃/м². Меньшая концентрация кислотных центров на поверхности H-Ti-MCM-41 может свидетельствовать о том, что такие центры находятся в более изолированном положении, чем на TAC-1,4. Именно изолированность активных центров, по мнению многих авторов, например работ [44, 45], способствует получению больших селективности и начальной скорости образования C₃H₆ в процессе каталитического ОДГ пропана, поскольку такое положение центров, обеспечивая активацию пропана, уменьшает возможность дальнейшего превращения образовавшегося пропи-

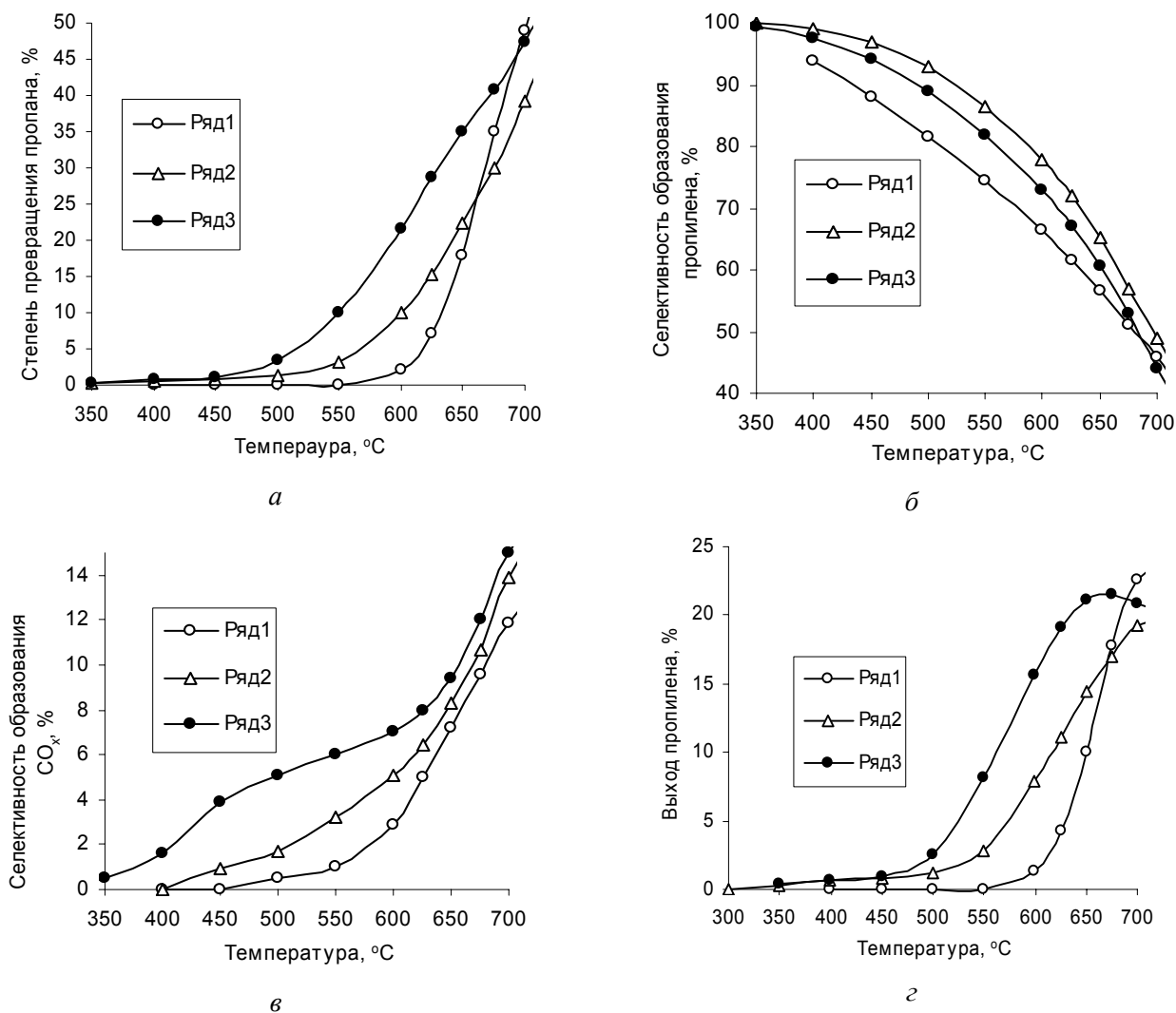


Рис. 4. Зависимости степени превращения пропана (а), селективности образования пропилена (б), продуктов полного окисления (в) и выхода пропилена (г) от температуры реакции ОДГ пропана в пустом реакторе (ряд 1), на ТАС-1,4 (ряд 2) и на Н-Тi-МСМ-41 (ряд 3). Реакционная смесь: об. доля C₃H₈ 7%; об. доля O₂ 3,5 % в He; время контакта 4 с

лена. Однако, как видно из рис. 4, 5, $S_{C_3H_6}$ получаемая на Н-Тi-МСМ-41 с диаметром пор $\sim 3,5$ нм, ниже, чем на непористом ТАС-1,4 со средним размером межчастичного пространства ~ 50 нм (табл. 1). Это можно объяснить как влиянием суммарного объема межчастичного и порового пространства V_{Σ} на протекание гомогенно-гетерогенной реакции, так и большей силой кислотных центров у Н-Тi-МСМ-41.

Спектры ТПД NH₃ приведены на рис 6. Видно, что аммиак десорбируется в широком интервале температур – от 20 до 650 °С, т. е. поверхность образцов содержит кислотные центры различной силы. На кривых ТПД наблюдаются два пика с максимумами при температурах (T_m) до 300 и выше 300 °С. Как показали предыдущие подробные исследования ТПД NH₃ с поверхностей ТАС, SiO₂ и TiO₂ [29], первый низкотемпературный пик можно отнести к десорбции NH₃ с Si-содержащих центров, второй, высокотемпературный –

к десорбции сильнокислотных центров групп со связью Ti–O–Si, содержащих электрофильный кислород. В продуктах десорбции второго пика ТПД вместе с NH₃ анализируется и NO [29]. Как видно, ТПД-спектр Н-Тi-МСМ-41 по форме подобен спектру ТАС-1,4, но максимумы пиков у мезопористой системы смещены в сторону более высоких температур.

Скорость выделения газа при ТПД в общем случае описывается уравнением Поляни–Вигнера [46]: $-\Delta\theta/\Delta T = A/\beta\theta^n \exp(-E_d/RT)$, где θ – количество адсорбируемого вещества, оставшегося на поверхности при достижении образцом температуры T , К; $\Delta\theta$ – количество выделившегося вещества при увеличении температуры на ΔT ; A – предэкспоненциальный множитель; E_d – энергия активации десорбции; β – скорость повышения температуры; R – универсальная газовая постоянная; n – порядок реакции десорбции. Максимальная скорость десорбции наблюдается при температуре

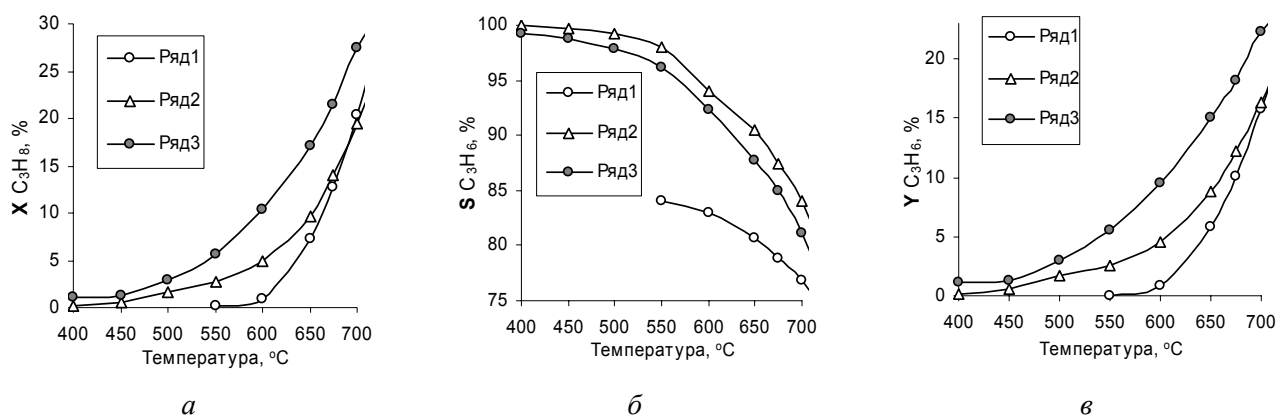


Рис. 5. Зависимости степени превращения пропана (а), селективности образования пропилена (б) и выхода пропилена (в) от температуры реакции ДГ пропана в пустом реакторе (ряд 1), на ТАС-1,4 (ряд 2) и на Н-Тi-МСМ-41 (ряд 3). Реакционная смесь: об. доля C_3H_8 в Аг 7%; время контакта 4 с

максимума пика десорбции – T_m . Из уравнения выводится, что $E_d \cong [\ln(A/\beta) - \ln(-\Delta\theta/\Delta T\theta^b)] T_m/R \cong \ln(\Delta T\theta^b/\Delta\theta\beta) T_m/R \cong K_0 T_m$, т.е. должна соблюдаться приблизительная пропорциональность между энергией активации десорбции вещества и положением T_m пика его десорбции на термодесорбционной кривой. Большие значения T_m на кривой ТПД NH_3 с поверхности Н-Тi-МСМ-41 по сравнению с T_m для ТАС-1,4 могут свидетельствовать о более высокой энергии активации десорбции аммиака с кислотных центров мезопористой системы и, соответственно, об их большей силе.

В работе [47] предложен упрощенный оценочный способ вычисления E_d , выведенный математически. Используя значения T_1 , T_2 , θ_1 , θ_2 по кривой термодесорбции можно приближенно вычислить энергию активации десорбции по формуле: $E_d = \ln(\theta_1/\theta_2) R T_1 T_2 / (T_2 - T_1)$, где T_1 и T_2 – соответствуют значениям температурных границ ширины пика десорбции на середине его высоты (как показано на рис. 6); θ_1 и θ_2 вычисляются как уча-

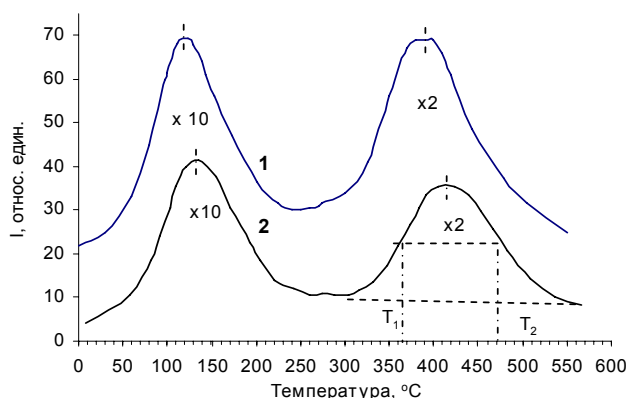


Рис. 6. Спектр ТПД NH_3 с поверхности: 1 – ТАС-1,4, 2 – Н-Тi-МСМ-41; температура адсорбции 20 °С; скорость повышения температуры – 8 град/мин

стки площади под кривой ТПД, соответствующие количеству вещества, оставшегося на поверхности при достижении температур T_1 и T_2 .

Оценка величины E_d по этому уравнению для первого пика ТПД кривой ТАС-1,4 дает значение ~28 кДж/моль, а для второго пика ~69 кДж/моль. Таким образом, первый пик, соответствует десорбции NH_3 со слабых кислотных центров, а второй – с более сильных. Соответствующая оценка E_d по пикам кривой ТПД аммиака Н-Тi-МСМ-41 приводит к получению значений E_d соответственно ~35 и ~80 кДж/моль. Заметим, что последняя величина E_d по значению совпадает с энергией активации дегидрирования C_3H_8 (~80 кДж/моль) по классическому механизму передачи протона между поверхностными карбениум-ионами и реагирующими молекулами, характерного для низких температур реакции [48].

Таким образом, гидротермальный темплатный синтез Н-Тi-МСМ-41 на основе аморфного пирогенного титанаэрозоля, содержащего тетракоординированные ионы титана, сохраняет состояние ионов Тi(IV) и дает возможность получить упорядоченную мезопористую систему с развитой поверхностью, более сильными и более изолированными активными кислотными центрами, проявляющую относительно высокую активность в процессе дегидрирования пропана в пропилен.

1. Taramasso M., Perego G., Notari; Enichem B. Pat. 4410501 USA. *Chem. Abstr.*, 1983, 95, 206272.

2. Жданов С.П., Хвошев С.С., Самулевич Н.Н. *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.

3. Notari B. *Adv. Catal.*, 1996, **41**, 253.

4. Нефедов В.К. Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

5. Clerici M.G., Ingallina P., *J. Catal.*, 1993, **140**, 71.

6. Schuchart U., Pastore H.O., Spinace E.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 1877.
7. Cundy C.S., Forrest J.O., Plaisted R.J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **66**, 143.
8. Бокий Г.Б. *Кристаллохимия*. Москва, Наука, 1971.
9. Урусов В.С. *Проблема изоморфных замещений в кристаллах*, Москва, Наука, 1971.
10. Бондарь Л.А., Кустов Л.М., Белецкий И.П., Стахеев А.Ю., Чуйко А.А., *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1991, **10**, 2217.
11. Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов А.П., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (5), 322.
12. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth Q.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, 1992, **359**, 710.
13. Kresge C.T., Leonowicz M.F., Roth W.J., Vartuli J.C., Pat. 52 50 282 USA. CO1B 3334. Publ. 05. 10. 93.
14. Blasco T., Corma A., Navarro M.T., Perez-Pariente J., *J. Catal.*, 1995, **156** (1), 65.
15. Eimer G.A., Chanquia C.M., Sapag K., Herrero E.R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **116**, 670.
16. Коваленко А.С., Ильин В.Г., Филиппов Ф.П., *Теоретич. и экспер. химия*, 2000, **36** (3), 135.
17. Халдеева О.А., Трухан Н.Н., *Успехи химии*, 2005, **75** (5), 460.
18. Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **100**, 312.
19. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук. Київ, 2000.
20. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов К.М., *Журн. Физ. химии*, 1993, **67** (10), 2082.
21. Reschetilowski W., Koch H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **25**, 127.
22. He J., Xu W., Evans D.G., Duan X., Li C., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44–45**, 587.
23. Kholdeeva O.A., Zalomaeva O.V., Shmakov A N, et al., *J. Catal.*, 2005, **236**, 62.
24. Watson R. B and Ozkan U.S., *J. Catal.*, 2000, **191**, 12.
25. Monaci R., Rombi E., Soinas V., et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **214**, 203.
26. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **110**, 157.
27. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. *Международ. научн. журн. "Альтернативная энергетика и экология"*, 2010, **86** (6), 67.
28. Редькина А.В., Хоменко К.Н., Коновалова Н.Д., Оранская Е.И., *Катализ и нефтехимия*, 2009, **17**, 76.
29. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д., и др., *Вісник НАУ*, 2005, **3**, 201.
30. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **28**, 57.
31. Tamura M., Chaikittisilp W., Yokoi T., Okubo T., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **112**, 202.
32. Corma A., *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
33. Gao X., Wachs I.E., *Catal. Today*, 1999, **51**, 233.
34. Zecchina A., Spoto G., Bordiga S., et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **69**, 251.
35. Shan Z., Jansen J.C., Marchese L., Maschmeyer T., *Micripor. Mesopor. Mater.*, 2001, **48**, 181.
36. Kholdeeva O.A., Melgunov M.S., Shmakov A.N., et al., *Catal. Today*, 2004, **91–92**, 205.
37. Грег С. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Москва, Мир, 1984.
38. Ravikovitch P.I., Neimark A.V., *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2001, **11**, 187–188.
39. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1013.
40. Araujo R.S., Azevedo D.C.S., Rodriguez-Castellon E., et al., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2008, **281**, 154.
41. Lin K., Sun Z., Lin S., Jiang D., Xiao F.-S., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **72**, 193.
42. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
43. Скарченко В.В., *Дегидрирование углеводов*, Киев, Наукова думка, 1981.
44. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Ignesis. E., *J. Catal.*, 1999, **181**, 205.
45. Matra G., Arena F., Coluccia S., et al., *Catal. Today*, 2000, **63**, 197.
46. Якерсон В.И., Розанов В.В. *Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика*, Москва, 1974.
47. Ibok E. E., Ollis D.F., *J. Catal.*, 1980, **66**, 391.
48. Wang X., Carabineiro H., Lemos F., et al., *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 2004, **216**, 131.

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
I. Гідротермальний синтез,
кислотні і каталітичні властивості Ti-MCM-41
в процесі дегідрування пропану**

А.В. Редькіна¹, Н.Д. Коновалова¹, К.М. Хоменко¹, Ю.В. Білокопитов²

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

²*Національний авіаційний університет,
Україна, 03680 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1*

Показано, що гідротермальний темплатний лужний синтез мезопоруватої структури Ti-MCM-41 на основі пірогенного титанаеросилу з ізоморфно введеними іонами титану замість іонів кремнію в матриці SiO_2 дає можливість спростити синтез мезопоруватого матеріалу і зберегти при цьому початковий стан іонів титану. Встановлено, що отримана мезопорувата система містить більш ізольовані і сильніші кислотні центри порівняно з титаноеросилом і виявляє більшу каталітичну активність у процесах дегідрування пропану в пропілен як у кисневмісній, так і у безкисневій реакційній суміші пропану з інертним газом.

**Synthesis from titanaerosil
mesoporous of systems of $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ with supported V_2O_5 ,
their physical-chemical and catalytic properties
I. Hydrothermal synthesis,
acidic and catalytic properties of Ti-MCM-41
in the process of dehydrogenation of propane**

A.V. Redkina¹, N.D. Konovalova¹, K.N. Khomenko¹, Yu.V. Belokopytov²

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

²*National Aviation University of Ukraine,
1, Cosmonaut Komarov Av., 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: toniamail@rambler.ru*

It has been shown that the hydrothermal template alkaline synthesis of mesoporous Ti-MCM-41 structure on the basis of pyrogenic titanaerosil, that contains titan ions as an isomorphic substitution of silicon ions with the titan ions in the matrix of SiO_2 , allows to simplify the synthesis of structure and to save the initial state of titan ions. It has been established that the obtained mesoporous system contains more isolated and more strong acidic sites, as compared to titanaerosil, and displays higher catalytic activity in the processes of dehydrogenation of propane to propylene in the presence and in the absence of oxygen in a reactionary mix of propane – rare gas.