

УДК 544.72

А.В. Редькина, Н.Д. Коновалова, К.Н. Хоменко

СИНТЕЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ Ti-MCM-41 СИЛИКАТОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, E-mail: antonina.redkina@gmail.com*

Методом гидротермального темплатного синтеза с участием $VOSO_4$ и геля пирогенного титаноаэросила, содержащего 1.4 масс. % тетраэдрически координированного титана, получен Ti-MCM-41 силикат с внедренным в мезопористую структуру ванадием. Методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, УФ-спектроскопии диффузионного отражения и адсорбции азота показано, что хотя при этом внедряется до 0.3 масс. % V, пространственный порядок и гидролитическая стабильность Ti-MCM-41 повышается. Установлено, что дополнительное нанесение групп VO_x на поверхность синтезированного биметаллического силиката позволяет получить катализатор 5% VO_x/V , Ti-MCM-41, который при дегидрировании пропана образует пропилен с большей селективностью и выходом, чем при нанесении VO_x на MCM-41 и Ti-MCM-41.

Ключевые слова: MCM-41 мезопористые силикаты, гидротермальный синтез, ванадий, титан, дегидрирование, пропан, пропилен

ВВЕДЕНИЕ

Мезопористые силикаты семейства M41S, получаемые гидротермальным темплатным синтезом (ГТС), с четкой гексагональной упаковкой однородных пор – MCM-41, благодаря развитой поверхности, унифицированному размеру пор, высокой плотности поверхностных силанольных групп наиболее часто используются как носители активной фазы катализаторов [1]. Нанесение оксида ванадия на MCM-41 приводит к получению активного катализатора процесса окислительного дегидрирования пропана (ОДГ) [2], широко исследуемого в настоящее время в связи со значительным повышением спроса на чистый пропилен [3]. В недавно опубликованной работе [4] показано, что катализатор $VO_x/MCM-41$ проявляет повышенную стабильность в циклах работа–регенерация, по сравнению с промышленным Pt-Sn/ Al_2O_3 катализатором неокислительного дегидрирования (ДГ) пропана в пропилен, используемом в процессе Oleflex [3]. Изменение структуры MCM-41 частичной изоморфной заменой кремния тетраэдрически координированными ионами переходных металлов, особенно Ti [1, 5, 6] и V

[1, 7, 8], способствует созданию более активных центров и получению селективных катализаторов окисидирования и жидкофазного окисления органических молекул с помощью H_2O_2 . В качестве источника Ti при синтезе Ti-MCM-41 в большинстве случаев используют алкоксиды титана, скорость гидролиза которых необходимо тщательно контролировать [5]. Без разрушения структуры MCM-41 может быть введено от 0.35 до 2.5 масс. % Ti, однако, при содержании Ti выше 1 % регулярность структуры искажается [6]. В отличие от Ti, атом V обладает структуроформирующими свойствами при синтезе пористых материалов и среди различных источников ванадия соединения, содержащие четырехвалентный V, обеспечивают большую степень внедрения V в мезопористую матрицу при соотношении $Si/V = 30-50$ [7, 8]. Внедрение двух типов гетероатомов обеспечивает более точную настройку свойств образуемой биметаллической Ti,V-MCM-41 системы [9]. В процессе ОДГ пропана катализатор V-MCM-41 показывает большую селективность, по сравнению с нанесенным оксидом [10], а покрытие поверхности MCM-41 монослоем TiO_2 увеличивает выход пропилена

на $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ [11]. Нами было показано [12], что при нанесении оксида ванадия на Ti-MCM-41 , синтезированный путем ГТС из пирогенного титаноаэросила (ТАС), содержащего в структуре тетраэдрически координированные ионы Ti , возрастает и активность, и селективность катализаторов в процессе как ОДГ, так и ДГ пропана, по сравнению с данными, полученными для $\text{V}_x\text{O}_y/\text{MCM-41}$.

Целью этой работы было исследование возможности модификации структуры Ti-MCM-41 внедрением ионов V в процессе прямого ГТС из VOSO_4 и геля ТАС и оценка каталитической активности полученной биметаллической системы V,Ti-MCM-41 в процессах дегидрирования пропана в сравнении с MCM-41 , Ti-MCM-41 и нанесенными оксиднованадиевыми катализаторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористых силикатов проводили на основе пирогенных аэросилов, полученных на экспериментальном заводе Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. V-Ti-MCM-41 синтезировали из геля ТАС, имеющего удельную поверхность $173 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержащего 1.4 масс. % Ti (или 2.5 масс. % TiO_2 и 97.5 масс. % SiO_2) в щелочной среде NaOH , используя темплат цетилтриметиламмонийбромид (CTMA-Br) – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$. Источником ванадия был водный раствор VOSO_4 ($5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$). Необходимые количества NaOH и темплата растворяли в дистиллированной воде при осторожном нагревании и перемешивании с помощью магнитной мешалки. В полученный прозрачный раствор добавляли рассчитанные количества ТАС, по каплям раствор VOSO_4 и гомогенизировали смесь перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе. Мольное соотношение компонентов в полученном геле было: $\text{SiO}_2 : \text{VOSO}_4 : \text{TiO}_2 : \text{NaOH} : \text{CTMA-Br} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.024 : 0.019 : 0.34 : 0.5 : 30$.

Гель переносили в тефлоновый стаканчик, помещали в стальной герметичный автоклав, оставляли его при комнатной температуре для протекания процесса старения геля на одни сутки и выдерживали под собственным давлением в сушильном шкафу при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Осадок, полученный при ГТС, промывали до нейтральной реакции промывных вод, сушили при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ и удаляли темплат прокаливанием на протяжении 6 ч при $560 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для перевода образца в активную H -форму проводили реакцию ионного обмена Na^+ на H^+ путем обработки 2 М раствором NH_4Cl на протяжении 6 ч при $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Продукт отфильтровывали, промывали, сушили и прокаливали при $560 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогичным образом из ТАС была синтезирована система Ti-MCM-41 при мольном составе геля: $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{NaOH} : \text{CTMA-Br} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.019 : 0.2 : 0.2 : 30$. Образцы MCM-41 и V-MCM-41 были получены таким же способом, используя гели на основе пирогенного кремнезема А-200 (с поверхностью $220 \text{ м}^2/\text{г}$) состава $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{CTMA-Br} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2 : 0.2 : 30$ и $\text{SiO}_2 : \text{VOSO}_4 : \text{NaOH} : \text{CTMA-Br} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.0024 : 0.34 : 0.5 : 30$, соответственно.

Нанесенные оксиднованадиевые катализаторы получали путем пропитки H -формы образцов раствором ацетилацетоната ванадила – $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в ацетонитриле с последующей сушкой и прокалкой на воздухе. Количество наносимой фазы брали из расчета 5 масс. % VO групп на 1 г носителя. Подробно методика изложена в работе [12].

Диффрактограммы рентгенофазового анализа (РФА) полученных структур регистрировали на диффрактометре ДРОН-4-07 в излучении CuK_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.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота записывали с помощью аппарата ASAP 2405 N Micromeritics, по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 623 К. Их традиционный анализ включал определение величин удельных поверхностей БЭТ ($S_{\text{ВЭТ}}$) в области $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$ и полных объемов порового пространства (V_Σ) из значений адсорбции при давлении $P/P_0 = 0.95$. Распределение мезопор по размерам диаметров рассчитывалось методом теории нелокального функционала плотности NLDFT (D_{DFT}).

Количество Ti и V в полученных материалах определяли рентгенофлуоресцентным спектрометрическим анализом (РФСА) на энергодисперсном рентгенофлуоресцентном спектрометре ElvaX 2.7. Для калибровки прибора использовали навески чистых оксидов.

Спектры диффузионного отражения (ДО) образцов в УФ- и видимой области света снимали на спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss, Jena, Germany) без предварительного прогрева и вакуумной обработки.

Каталитическую активность образцов определяли в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см и внутренним диаметром 0.5 см, используя частицы размером 0.25–0.5 мм, их навеску 0.3 г, не заполняя инертным наполнителем пустой объем реактора до и после слоя катализатора. Реакционная смесь содержала 7 об. % C_3H_8 и 3.5 об. % O_2 в He или 7 об. % C_3H_8 в Ar. Время контакта смеси с катализатором поддерживали на уровне 2.5 с. После проведения реакции при 300 °С в течение 2 ч температуру повышали на 25 ° каждые 30 мин до 675 °С. Продукты реакции анализировали на хроматографических колонках, наполненных силикагелем и молекулярными ситами NaX, с помощью пламенно-ионизационного детектора и катарометра. Каталитические характеристики рассчитывали

в процентах (с точностью 0.5–1.0 %) в виде 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 полного окисления – S_{CO_x} (CO и CO_2) и выхода пропилена – $Y_{C_3H_6}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА мезопористых силикатов и оксидованадиевых нанесенных катализаторов в области малых углов рассеяния рентгеновских лучей приведены на рис. 1 *a–г*. Их структурно-адсорбционные характеристики, полученные при анализе этих диффрактограмм и изотерм адсорбции азота (не показаны) представлены в табл. 1. В области больших углов на диффрактограммах всех образцов на аморфном гало не было обнаружено рефлексов кристаллических фаз оксида ванадия ни в исходных системах, ни в нанесенных ванадиевых катализаторах. Результаты определения состояния V и Ti в H-формах образцов методом УФ-ДО спектроскопии приведены на рис. 2 *a, б*.

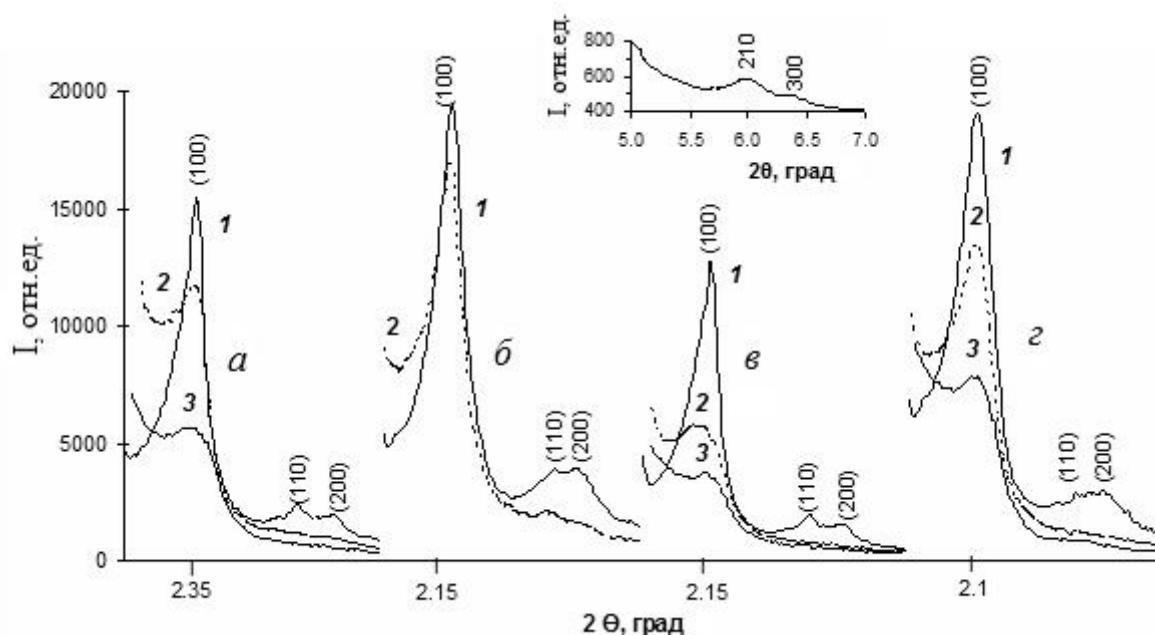


Рис. 1. Малоугловые диффрактограммы мезопористых силикатов: *a* – MCM-41, *б* – V-MCM-41, *в* – Ti-MCM-41, *г* – V,Ti-MCM-41. 1 – исходные формы, 2 – H-формы, 3 – образцы с нанесением 5 % VO_x на H-формы

Видно (рис. 1), что после удаления темплата диффрактограммы всех исходных, синтезированных систем характеризуются интенсивным пиком с индексом межплоскостных расстояний (hkl) – (100) и тремя слабыми пиками: (110), (200), (210), т.е. рефлексами,

типичными для мезоструктурированных материалов с двухмерной гексагональной упаковкой мезопор и для MCM-41 [1]. Известно, что мезопористые силикаты MCM-41 обладают высокой термической стабильностью [13]. Они могут выдерживать, не разрушаясь,

повышение температуры выше 1000 °С, но их гидролитическая стабильность существенно ниже. Это видно по значительному снижению четкости пиков на диффрактограммах у Н-форм

образцов и после нанесения на них оксида ванадия (рис. 1). Видно также, что такие изменения структуры в меньшей степени происходят у ванадийсодержащих образцов.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные характеристики V и Ti-содержащих систем MCM-41

Образец	РФСА, %		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{DFT} , см ³ /г	D_{DFT} , нм	$2\theta_{100}$, град	a_0 , нм	h_w , нм
	V	TiO ₂							
MCM-41			755	0.82	0.67	3.54	2.35	4.34	0.80
H-MCM-41			670	0.79	0.65	3.41	2.3	4.43	1.02
5 % VO _x /H-MCM-41	3.5	0	550	0.57	0.53	3.18	2.25	4.53	1.35
V-MCM-41			830	0.93	0.84	3.64	2.15	4.74	1.10
H-V-MCM-41	1.5	0	785	0.92	0.84	3.54	2.15	4.74	1.20
Ti-MCM-41			714	0.75	0.62	3.64	2.15	4.74	1.10
H-Ti-MCM-41	0	2.5	564	0.74	0.61	3.41	2.1	4.86	1.45
5 % VO _x /H-Ti-MCM-41	3.5	2.3	393	0.43	0.38	2.58	2.15	4.74	2.16
Ti,V-MCM-41			765	0.69	0.59	3.41	2.1	4.86	1.45
H-Ti,V-MCM-41	0.3	2.4	714	0.64	0.58	3.28	2.05	4.98	1.70
5 % VO _x /H-Ti,V-MCM-41	3.8	2.2	554	0.58	0.48	2.58	2.1	4.86	2.28

Суммарный объем пор и мезопор: V_{Σ} и V_{DFT} . D_{DFT} – диаметр мезопор. Параметр элементарной ячейки: $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$; ($n\lambda = 2 d_{100} \sin \theta$). Толщина стенок мезопор: $h_w = a_0 - D_{\text{DFT}}$

Интенсивность пика (100), характеризующего степень пространственного порядка, у исходного синтезированного V-MCM-41 выше, чем у MCM-41 (рис. 1 а, б), что может быть объяснено как возможным промотирующим влиянием сульфат-аниона соли VOSO₄ на протекание ГТС [8, 14], так и структурно-формирующим действием гетероатома V [15]. Согласно [8], в зависимости от условий ГТС гетероатомы ванадия могут быть внедрены в структуру мезопористого оксида кремния двумя путями. (1) часть V может распределиться по стенкам пор и при взаимодействии с гидроксильными группами образовать изолированные тетраэдрически координированные ионы V⁵⁺ или связанные с поверхностью пор оксиды ванадия, что может привести к уменьшению диаметра и объема пор. (2) другая часть V в тетраэдрической координации с O²⁻ может войти в структуру стенок силиката, а поскольку длина связи V-O (1.8 Å) больше длины Si-O (1.6 Å), это может вызвать увеличение диаметра и объема пор. Как видно из данных табл. 1, величины $S_{\text{ВЕТ}}$, V_{Σ} , V_{DFT} и D_{DFT} у V-MCM-41 в сравнении с MCM-41 увеличиваются, положение пика (100) немного перемещается к меньшему углу дифракции, соответственно возрастают a_0 и h_w , что может служить доказательством внедрения ванадия в структуру MCM-41 [7, 8, 15].

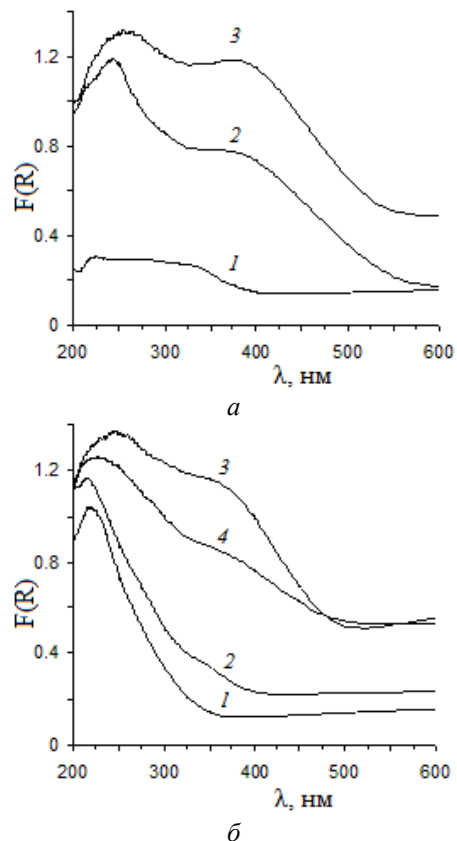


Рис. 2. Спектры УФ-ДО мезопористых силикатов: а – 1 – H-MCM-41, 2 – H-V-MCM-41, 3 – 5 % VO_x/H-MCM-41; б – 1 – H-Ti-MCM-41; 2 – H-V,Ti-MCM-41; 3 – 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41; 4 – 5 % VO_x/H-V,Ti-MCM-41

Ванадий вводили в гели силикатов при ГТС, выдерживая соотношение $Si/V = 40$, т.е. в количестве 2 масс. % V. Измерение содержания ванадия в H-формах полученных продуктов и в нанесенных оксидованадиевых катализаторах методом РФСА (табл. 1) показало, что в H-V-MCM-41 находится 1.5 масс. % V, а в VO_x /H-MCM-41 – 3.5 масс. % V, что примерно равно внесенному количеству (5 % VO_x). Таким образом, при ГТС в структуру V-MCM-41 вошло ограниченное количество V. Определение состояния ионов V в этих образцах методом УФ-ДО спектроскопии (рис. 2 а) показало, что в их спектрах присутствуют полосы поглощения в области 250–340 нм, которые обычно относят к изолированным ионам V^{5+} , тетраэдрически координированным с кислородом решетки O^{2-} . При этом острый пик при 250 нм, наблюдаемый у H-V-MCM-41, характерен для V^{5+} в структуре стенок пор, а нечеткие полосы поглощения при 370 нм могут свидетельствовать об адсорбционной связи изолированных центров V^{5+} на поверхности пор образцов с молекулами воды из окружающей среды [8, 10, 14, 15].

В отличие от V^{5+} , имеющего ионный радиус (0.49 Å), близкий к радиусу Si^{4+} (0.41 Å), замена Si^{4+} на Ti^{4+} (0.68 Å) при ГТС происходит сложнее и требует тщательного контроля процесса, чтобы предупредить образование неселективной фазы TiO_2 [5, 6]. Примененный способ синтеза Ti-MCM-41 на основе ТАС, уже содержащего титан только в виде ионов Ti^{4+} , изоструктурно замещающих Si^{4+} [12], упрощает метод. Как видно из рис. 1 в, упорядоченность (интенсивность максимума (100)) у Ti-MCM-41 меньше, чем у MCM-41, величины $S_{ВЕТ}$ и V_{Σ} , также снижаются (табл. 1). Это может происходить из-за существенного различия ионных радиусов Ti^{4+} и Si^{4+} , при котором замена Si на больший Ti неизбежно искажает геометрию вокруг Ti от идеального тетраэдра SiO_4 и приводит к некоторой деформации структуры Ti-MCM-41, к формированию частично сломанных пор и, следовательно, к снижению площади их поверхности и структурной регулярности [6]. Но большая длина связи Ti–O (1.9 Å) способствует увеличению α_0 и h_w у Ti-MCM-41 по сравнению с MCM-41 (табл. 1), указывая на присутствие Ti в структуре. УФ-ДО спектр H-Ti-MCM-41 (рис. 2 б), как и исходного ТАС, характеризуются интенсивной узкой полосой

переноса заряда с максимумом при 215 нм, которая согласно многочисленным данным, приведенным в [5, 6, 14], свидетельствует об изолированном состоянии Ti^{4+} при тетраэдрическом координационном окружении ионами O^{2-} в аморфной силикатной структуре.

Прямой ГТС V, Ti-MCM-41 из ТАС и VO_4 , как это видно из рис. 1 г и табл. 1, приводит к получению более упорядоченной структуры в сравнении с MCM-41 или Ti-MCM-41 и с большими значениями α_0 и h_w , чем у всех исходных синтезированных силикатных систем. Однако в состав H-V,Ti-MCM-41 входит лишь малая часть от 2 масс. % V, вводимых в гель титаноаэросила при синтезе, так как анализ количества ванадия в конечном продукте методом РФСА (табл. 1) показывает наличие только 0.3 масс. % V. Интенсивность полосы поглощения при ~215 нм в спектре УФ-ДО, характеризующей состояние Ti^{4+} в V,Ti-MCM-41, сохраняется (рис. 2 б) и ее максимум по сравнению с Ti-MCM-41 немного смещается в сторону меньших длин волн, что может указывать на более изолированное положение ионов Ti. Состояние ионов V^{5+} по этому спектру можно определить по слабой полосе поглощения при 340 нм, которая согласно отнесениям [8, 10, 14, 15] характеризует высокоизолированные тетраэдрически координированные центры V^{5+} на поверхности стенок мезопор.

Из наблюдаемой большей интенсивности максимума (100) на диффрактограмме V,Ti-MCM-41 и меньшему ее снижению при переводе в H-форму можно заметить, что небольшое количество ванадия, которое входит в структуру Ti-MCM-41 в процессе ГТС из ТАС, способствует ее стабилизации. По мнению авторов [5], низкая стабильность силикатных стенок мезопористых титаносиликатов, полученных по реакционному пути $S^+ \Gamma$ (примененному в этой работе), связана с образованием заряженных SiO^- групп, которые не могут участвовать в образовании прочных связей Si–O–Si или Ti–O–Si. Можно предположить, что стабилизация Ti-MCM-41 введением ионов ванадия в процессе ГТС происходит в результате их взаимодействия с SiO^- с образованием связей Si–O–V–O–Si или Ti–O–V–O–Si, что может также увеличить степень изолированности активных центров V^{5+} или Ti^{4+} на поверхности или в структуре стенок мезопор.

Учитывая малое количество ванадия, вошедшее в состав V,Ti-MCM-41 при его ГТС на основе ТАС, на его поверхность было дополнительно нанесено 5 % VO_x. УФ-ДО спектр полученной 5 % VO_x/H-V,Ti-MCM-41 системы, как это видно на рис. 2 б, отличается от спектра 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 смещением максимума полосы поглощения при 250 нм, характеризующей состояние ионов V, в область меньших длин волн – к 225 нм. Такое

положение полосы поглощения, согласно отнесению [10], указывает на присутствие изолированных VO²⁺ центров.

При измерении активности исходных мезопористых силикатов и систем с внедренным и нанесенным ванадием в процессах ОДГ и ДГ пропана больший выход пропилена достигался при температуре реакции в 650–675 °С. Каталитические характеристики полученных образцов сравнены в табл. 2.

Таблица 2. Каталитические характеристики синтезированных мезопористых силикатов в процессах ОДГ и ДГ пропана

Катализатор	Т, °С	Процесс ОДГ. 7 % C ₃ H ₈ , 3.5 % O ₂ в He. τ = 2.5 с.				Процесс ДГ. 7 % C ₃ H ₈ в Ar. τ = 2.5 с.		
		S _{COx}	S _{C₃H₆}	X _{C₃H₈}	Y _{C₃H₆}	S _{C₃H₆}	X _{C₃H₈}	Y _{C₃H₆}
без катализатора	650	7.3	56.6	10.4	5.9	78.5	7.4	5.8
	675	8.8	53.3	23.4	12.5	77.6	12.9	10.0
H-MCM-41	650	9.3	61.1	14.9	9.1	80.5	9.7	7.8
	675	12.8	55.4	23.1	12.8	78.4	14.0	11.0
H-V-MCM-41	650	17.3	78.1	38.4	30.0	96.7	53.4	51.6
	675	17.0	77.4	41.7	32.3	95.6	64.5	61.49
5 % VO _x /H-MCM-41	650	17.2	75.6	43.7	33.0	95.5	60.7	58.0
	675	15.7	75.2	46.0	34.6	93.8	69.9	65.6
H-Ti-MCM-41	650	9.4	60.6	34.9	21.1	87.8	17.1	15.0
	675	12.0	53.0	40.7	21.6	84.9	21.4	18.2
5 % VO _x /H-Ti-MCM-41	650	12.1	77.9	57.6	44.9	92.6	70.0	64.8
	675	12.9	77.1	61.0	47.0	90.1	77.9	70.2
H-V,Ti-MCM-41	650	10.9	63.0	37.6	23.7	88.5	18.5	16.4
	675	13.4	60.5	41.5	25.1	85.8	25.9	22.2
5 % VO _x /H-V,Ti-MCM-41	650	12.3	80.7	60.5	48.8	95.4	73.9	70.5
	675	11.1	78.7	63.8	50.2	93.8	78.0	73.2

Известно, что дегидрирование пропана при высоких температурах может протекать по радикально-цепному механизму, а в присутствии катализаторов процесс может состоять из гетерогенных, гомогенных и гетерогенно-гомогенных стадий с вероятным образованием пропильных радикалов на поверхности катализатора, так как выход пропилена растет при увеличении свободного объема незаполненного реактора [16]. Как видно из табл. 2, постепенное повышение температуры в реакторе без катализатора до 650 °С способствует развитию цепной фоновой реакции с относительно высокой селективностью по пропилену, которая значительно увеличивается в присутствии катализатора H-V-MCM-41, особенно в процессе бескислородного дегидрирования (ДГ). Этот ката-

лизатор с 1.5 масс. % V, внедренного в силикатную структуру, показывает характеристики, близкие к 5 % VO_x/H-MCM-41, содержащим 3.5 масс. % нанесенного ванадия. Титаносиликат H-Ti-MCM-41 преимущественно способствует увеличению степени превращения пропана в процессе ОДГ, а нанесение на него 5 % VO_x создает катализатор, активный и селективный в обоих процессах дегидрирования. Внедрение 0.3 % V в структуру H-Ti-MCM-41 незначительно улучшает каталитические свойства силиката, но при дополнительном нанесении 5 масс. % групп VO_x на биметаллическую систему H-V,Ti-MCM-41 образуется катализатор, дающий наибольший выход пропилена как при ОДГ, так и при ДГ пропана, превышающий известные из литературы данные.

ВЫВОДЫ

Прямой гидротермальный синтез мезопористого V-MCM-41 из аэросила и VOSO_4 позволил получить высокоупорядоченную структуру, содержащую ~ 1.5 масс. % V, внедренного в виде высокоизолированных тетраэдров VO_4 в состав аморфных стенок пор.

Структура V-MCM-41 гидролитически более стабильна, чем MCM-41, синтезированного из аэросила, и в процессах дегидрирования пропана проявляет каталитическую активность, близкую к образцу 5% $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$, содержащим более чем вдвое большее количество нанесенного V.

При одинаковых условиях синтеза с V-MCM-41, прямой ГТС биметаллической V-

и Ti-содержащей системы MCM-41 из VOSO_4 и титаноаэросила, имеющего в составе 1.4 масс. % ионов Ti, тетраэдрически координированных с кислородом, приводит к образованию V,Ti-MCM-41, содержащей только 0.3 масс. % ионов V, внедренных в структуру образца.

Внедрение V в структуру Ti-MCM-41 в процессе ГТС из ТАС увеличивает пространственную упорядоченность и гидро-стабильность системы, и при дополнительном нанесении групп VO_x способствует созданию катализатора, который при дегидрировании пропана образует пропилен с большей селективностью и выходом, чем при нанесении VO_x на MCM-41 и Ti-MCM-41.

Синтез ванадійвмісних Ti-MCM-41 силікатів та їх каталітичні властивості в процесах дегідрування пропану

А.В. Редькіна, Н.Д. Коновалова, К.М. Хоменко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, antonina.redkina@gmail.com*

Методом гідротермального темплатного синтезу за участю VOSO_4 і гелю пірогенного титаноаэросилу, що містить 1.4 мас. % тетраэдрично координованого титану, отриманий Ti-MCM-41 силікат з впровадженням в мезопорувату структуру ванадієм. Методами рентгенофазового аналізу, рентгенофлуоресцентної спектроскопії, УФ-спектроскопії дифузійного відбиття та адсорбції азоту показано, що хоча при цьому впроваджується до 0.3 мас. % V, просторовий порядок і гідролітична стабільність Ti-MCM-41 підвищується. Встановлено, що додаткове нанесення груп VO_x на поверхню синтезованого біметалічного силікату дозволяє отримати катализатор 5% $\text{VO}_x/\text{V,Ti-MCM-41}$, який при дегідруванні пропану утворює пропилен з більшою селективністю і виходом, ніж при нанесенні VO_x на MCM-41 і Ti-MCM-41.

Ключові слова: MCM-41 мезопористі силікати, гідротермальный синтез, ванадій, титан, дегідрування, пропан, пропилен

Synthesis of vanadium-containing Ti-MCM-41 silicates and their catalytic properties in propane dehydrogenation

A.V. Redkina, N.D. Konvalova, K.N. Khomenko

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, antonina.redkina@gmail.com*

Ti-MCM-41 silicate with vanadium introduced in mesoporous structure has been obtained by hydrothermal template synthesis with participation of VOSO_4 and pyrogenic titanoaerosil with 1.4 wt. %

tetrahedrally coordinated titanium. By the X-ray diffraction, X-ray fluorescent spectroscopy, DR UV-vis analysis and adsorption of nitrogen it has been shown that even 0.3 wt. % V causes raising spatial order and hydrolytic stability of Ti-MCM-41. It has been found that additional supporting of VO_x groups on a surface of the synthesized bimetallic silicate allowed to obtain the catalyst 5 % VO_x /V, Ti-MCM-41 which due to dehydrogenation of propane generated propylene with bigger selectivity and yield than those when VO_x was supported on MCM-41 and Ti-MCM-41.

Keywords: MCM-41 mesoporous silicates, hydrothermal synthesis, vanadium, titanium, dehydrogenation, propane, propylene

ЛИТЕРАТУРА

1. Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – P. 2373–2419.
2. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Tsilomelekis G. et al. Propane oxidative dehydrogenation over vanadia catalysts supported on mesoporous silicas with varying pore structure and size // Catal. Today. – 2009. – V. 141. – P. 245–253.
3. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – Т. 86, № 6. – С. 67–81.
4. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U. et al. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation // J. Catal. – 2012. – V. 293. – P. 67–75.
5. Халдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 460–483.
6. Eimer G.A., Chanquia C.M., Sapag K., Herrero E.R. The role of different parameters of synthesis in the final structure of Ti-containing mesoporous materials // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – V. 116. – P. 670–676.
7. Selvam P., Dapurkar S.E. The effect of vanadium sources on the synthesis and catalytic activity of VMCM-41 // J. Catal. – 2005. – V. 229. – P. 64–71.
8. Shylesh S., Singh A.P. Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41? // J. Catal. – 2005. – V. 233. – P. 359–371.
9. Parvulescu V., Anastasescu C., Constantin C., Su B.L. Mono (V, Nb) or bimetallic (V–Ti, Nb–Ti) ions modified MCM-41 catalysts: synthesis, characterization and catalysis in oxidation of hydrocarbons (aromatics and alcohols) // Catal. Today. – 2003. – V. 78. – P. 477–485.
10. Pena M.L., Dejoz A., Fornes V. et al. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 209. – P. 155–164.
11. Ovsitser O., Cherian M., Brückner A., Kondratenko E.V. Dynamics of redox behavior of nano-sized VO_x species over Ti–Si-MCM-41 from time-resolved in situ UV/Vis analysis // J. Catal. – 2009. – V. 265. – P. 8–18.
12. Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Оранская Е.И. 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 // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 11–22.
13. Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M. Evaluation of the thermal and mechanical stability of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesised at room temperature // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – V. 108. – P. 283–293.
14. Laha S.C., Kumar R. Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions

- // Micropor. Mesopor. Mater. – 2002. – V. 53. – P. 163–177.
15. *Ferdov S., Lin Z., Sa Ferreira R.A.* Incorporation of mixed valence vanadium in the microporous titanosilicate AM-2 // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – V. 96. – P. 363–368.
16. *Bettahar M.M., Costentin G., Savary L., Lavalley J.C.* On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts // Appl. Catal. A. – 1996. – V. 145. – P. 1–48.

Поступила 18.07.2013, принята 15.01.2014