

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

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА VO_x /МСМ-41 И VO_x /Ti-МСМ-41 С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОПИЛЕНА И ВОДОРОДА

Исследовано влияние наличия тетракоординированных ионов титана в структуре мезопористого силикатного носителя МСМ-41 на дисперсность нанесенных VO_x -групп, их физико-химические и каталитические свойства в процессе безкислородного дегидрирования пропана в пропилен и водород. Структуры МСМ-41 и Ti-МСМ-41 получены гидротермальным темплатным синтезом из пирогенных аэросила и титаноаэросила. Установлено, что внедрение ионов Ti в структуру МСМ-41 приводит к увеличению толщины стенок мезопор, увеличению кислотности поверхности, большей изолированности нанесенных VO_x -групп, большей конверсии пропана и получению большего выхода пропилена и водорода, по сравнению с МСМ-41. Показано, что по производительности и селективности по пропилену (и водороду), достигаемым при 550 °С, катализатор 5 % VO_x /H-Ti-МСМ-41 близок к промышленному катализатору Pt-Sn/ Al_2O_3 , используемому в процессе Oleflex для высокоселективного производства пропилена и водородсодержащего газа. 5 % VO_x /H-Ti-МСМ-41 устойчиво работает и легко регенерируется при кратковременной продувке воздухом.

ВВЕДЕНИЕ. Водород признан в настоящее время наиболее перспективным источником энергии [1–3]. Запасы водорода, связанного в органических веществах и в воде, практически неисчерпаемы. При соединении с кислородом водород имеет самое высокое содержание энергии на единицу массы: 143 кДж/г, эта величина в 2.4, 2.8 или 4 раза выше, чем при горении метана, бензина или угля соответственно. Сжигание водорода в чистом кислороде чрезвычайно экологично, так как единственные продукты этого процесса — высокотемпературное тепло и вода [3]. Работы по водородной энергетике относятся к приоритетным направлениям развития науки и техники и находят финансовую поддержку со стороны как государственных структур, так и частного капитала [4]. Разработанные в последние 20 лет различные топливные элементы (ТЭ) основаны на “холодном горении” водорода — окислении его на аноде при разложении на ионы H^+ , передаче электронов через внешнюю цепь к катоду, где восстанавливается кислород, образуя ионы O^{2-} , которые переносятся электролитом и соединяются с H^+ с образованием воды. Таким образом, ТЭ осуществляют прямое превращение энергии топлива в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения, благодаря чему КПД водородного ТЭ, определенный по теплоте химической окислительно-восста-

новительной реакции, теоретически может быть близок к 100 % [5, 6]. Однако усложняет использование ТЭ то, что водород не является первичным источником энергии и должен быть получен из других ресурсов.

Более 50 % объема водорода, необходимо для нужд химической промышленности, получают путем реформинга метана [7]. С другой стороны, требованием к сырью для заправочных станций бортовых топливных элементов является его высокая объемно-метрическая плотность по водороду в жидком состоянии и при атмосферном давлении [8]. Этому условию в большей мере, чем метан, отвечают газы, выделяемые при переработке сырой нефти, содержащие преимущественно пропан с примесью бутана, изобутана и пропилена. Этот газ уже при небольшом давлении, приблизительно 9 атм, сжимается до жидкого состояния и получаемый сжиженный газ (Liquefied petroleum gas — LPG) легко сохраняется в баллонах при комнатной температуре и атмосферном давлении и имеет большую плотность, чем сжиженный метан [8]. Пропан содержит после метана наиболее высокий весовой процент водорода и может быть легко отделен от пропана (намного легче, чем от метана) простым мембранным разделением [8]. Кроме того, как сообщается в работе [9], LPG показывает существенное преимущество в увеличении устойчивости катализатора к дезактива-

ции из-за коксования во время преобразования в водород. Поэтому наряду с метаном широко исследуются каталитические процессы получения водорода из LPG и пропана, например, такие как парциальное окисление [9], паровой реформинг [10], сухой реформинг (взаимодействие C_3H_8 и CO_2) [11], окислительный паровой или автотермальный реформинг [12], а также селективное разложение на водород и углеродные наноструктуры [13]. В этих процессах исследованы различные системы катализаторов, такие же, как при получении водорода из метана. Это металлы Fe, Ni, Co и Cu, благородные металлы Pd, Pt, Ru и Rh, а также их бинарные соединения на различных оксидных носителях [14].

С другой стороны, альтернативным источником получения водорода из пропана может быть процесс дегидрирования (ДН) пропана в пропилен, интенсивно развиваемый в настоящее время в связи с возрастающей потребностью в чистом пропилене — базовом крупнотоннажном полупродукте химической промышленности [15]. При протекании эндотермической реакции $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$, $\Delta H = +124.3$ кДж/моль вместе с пропиленом образуется равное количество водорода, легко отделяемого из выходящего потока. Коммерческие катализаторы, используемые в этом процессе, содержат нанесенные группы CrO_x или Pt как активные компоненты и при 550—650 °С образуют пропилен с высокой селективностью в 85—90 %. В процессе CATOFIN используется катализатор Cr_2O_3/Al_2O_3 , который достаточно быстро закоксовывается, и каждые 20—30 мин требуется его периодическая регенерация паром и воздухом. В процессе Oleflex для получения пропилена и водородсодержащего газа, содержащего до 93 % молекулярного водорода, используется Pt—Sn/ Al_2O_3 [15]. Сплав Pt—Sn способствует более длительной работе катализатора. Его регенерация состоит в выжигании кокса и последующем восстановлении Pt в потоке водорода. Такая обработка приводит к постепенной потере начальной активности и уменьшению стабильности катализатора в последовательных циклах работы и регенерации [16]. Поиск более эффективных катализаторов ДН пропана в пропилен продолжается. Ведется также и разработка экзотермического процесса окислительного дегидрирования (ODH) пропана: $C_3H_8 + 0.5O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$, $\Delta H = -117.5$ кДж/моль.

Среди многочисленных каталитических систем, проверенных в ODH пропана, лучшие свойства показали высокодисперсные группы VO_x , нанесенные на мезопористый аморфный диоксид кремния с высокой площадью поверхности [17—19]. Однако получить в процессе ODH показатели, конкурирующие с ДН пропана, не удается.

В то же время давно отмечается, что восстановленный оксид ванадия V_2O_3 активен в процессе дегидрирования пропана, а также устойчив и не подвержен каталитическим ядам [20]. В недавно вышедшей работе [21] авторы в процессе дегидрирования ДН пропана в отсутствие кислорода в газовой фазе испытали каталитическую активность высокодисперсных групп VO_x , нанесенных на мезопористую силикатную систему MCM-41, и сравнили этот катализатор $VO_x/MCM-41$ при одинаковых условиях с промышленными катализаторами $CrO_x/MCM-41$ и Pt—Sn/ Al_2O_3 в более чем в четырех циклах — 24 ч в процессе эксплуатации и окислительной регенерации. Исследовали также влияние на свойства катализаторов процесса восстановления их водородом. $VO_x/MCM-41$ и в окисленной и в восстановленной форме показал более длительное время работы в потоке и стабильность во всех циклах ДН и его активность могла быть полностью восстановлена окислительной регенерацией, что значительно превосходило по показателям промышленные образцы. При 550 °С и конверсии пропана 20 % на $VO_x/MCM-41$ была получена селективность по пропилену более 90 %. Использование методов УФ-ДО и термопрограммированного окисления позволило авторам установить, что образование нагара из углерода — главная причина дезактивации катализаторов. Кроме того, найдено, что восстановление окисленных групп MeO_x ($M = V$ и Cr) до или во время реакции ДН (с помощью H_2 и C_3H_8 соответственно) особенно способствовало дезактивации $CrO_x/MCM-41$, так как восстановленный CrO_x по крайней мере на 25 % менее активен, чем окисленный. Замечательная способность $VO_x/MCM-41$ полностью восстанавливать активность и селективность в процессе ДН после окислительной регенерации была объяснена тем, что природа высокодисперсных нанесенных групп VO_x не изменялась при условиях реакции и/или во время регенерации. Напротив, активные центры на $CrO_x/MCM-41$ и Pt—Sn/ Al_2O_3 были преобразо-

ваны в ходе эксперимента ДН, что приводило к постепенной потере активности катализаторов от цикла к циклу. Авторы отметили, что дополнительным преимуществом в использовании $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ в отличие от $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ может быть то, что этот катализатор не требует восстановительной активации для того, чтобы катализировать реакцию ДН, потому что окисленные и восстановленные группы VO_x сопоставимы по своей активности и стабильности в процессе эксплуатации.

Известно, что на активность и селективность нанесенного V_2O_5 или VO_x в процессе ОДН пропана в пропилен существенное влияние оказывает структура и химическая природа оксидного носителя [22]. Показано [23], что выход пропилена увеличивается, если на SiO_2 -носитель оксида ванадия нанести монослой TiO_2 . Относительно высокий выход пропилена, полученный при ОДН в работе [24], на MoO_3 , нанесенный на смешанный оксид $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1:1), синтезированный методом золь-гель, авторы объясняли возможным наличием в структуре носителя тетраэдрически координированных ионов титана, изоморфно замещающих кремний. Такие ионы являются активными центрами в системе Ti-MCM-41 , селективно катализирующей жидкофазное окисление органических соединений и получаемой путем гидротермального синтеза (ГТС) из гелей соединений кремния и титана с использованием в качестве темплата поверхностно-активных веществ [25]. Дегидрирование пропана в пропилен и водород на $\text{VO}_x/\text{Ti-MCM-41}$ не было изучено.

Основываясь на положительных результатах, полученных авторами работы [21] при ДН пропана на $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$, мы поставили цель исследовать влияние носителя Ti-MCM-41 на дисперсность, активность и стабильность нанесенных групп VO_x в процессе получения водорода и пропилена путем дегидрирования пропана в отсутствие кислорода в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Известно, что при темплатном гидротермальном синтезе Ti-MCM-41 в структуру мезопористого силиката без ее разрушения может быть внесено не более 2.5 % вес. больших по размеру, чем ионы Si^{4+} тетраэдрически координированных ионов Ti^{4+} [26], но при содержании Ti выше 1 % четкость структуры искажается [27]. Не внедренные ионы титана образуют отдельную фазу TiO_2 , спо-

собствующую полному окислению органических молекул [25], поэтому синтез Ti-MCM-41 необходимо тщательно контролировать [25–27].

В этой работе структура Ti-MCM-41 синтезирована предложенным нами упрощенным методом, с использованием единственного источника титана и кремния — пирогенного аморфного титаноаэросила (ТАС), содержащего 1.4 % вес. ионов Ti , изоморфно замещающих Si . Нанесение V_2O_5 и VO_x на полученный Ti-MCM-41 показало в процессе окислительного дегидрирования пропана значительное увеличение выхода пропилена по сравнению с данными научной литературы [28].

ГТС-синтез проводили в щелочной среде NaOH из состаренного геля ТАС-1,4 и органического темплата цетилтриметиламмоний бромида $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ в автоклаве под собственным давлением при 140°C в течение суток. Полученный осадок промывали, сушили и удаляли темплат отжигом на воздухе. В активную H -форму образец переводили ионным обменом с раствором NH_4Cl . Так же, как и в работе [21], активные VO_x группы наносили на H -форму образца путем пропитки раствором ацетилацетоната ванадила $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в ацетонитриле CH_3CN с последующей сушкой и прокалкой в воздушной атмосфере. Подробно методика изложена в работах [29, 30]. Для сравнения с Ti-MCM-41 аналогичным способом из пирогенного аэросила марки АС-200 также синтезирована полностью силикатная структура Si-MCM-41 , в отличие от работы [21], в которой она была получена из тетраэтоксисилката (ТЕОС). Авторами [31] было показано, что большая степень конденсации Si-O-Si связей в MCM-41 , синтезированного из пирогенного SiO_2 , по сравнению с полученной из ТЕОС, способствует большей термической стабильности такого носителя и более изолированному положению активных центров оксида ванадия.

Полученные структуры идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлюоресцентного спектроскопического анализа (РФСА), УФ-спектроскопии диффузионного отражения (УФ-ДО), просвечивающей электронной микроскопией (ТЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота. Кислотность образцов измеряли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Методики измере-

ний подобны описанным в работах [29, 30].

Реакцию дегидрирования пропана проводили в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см, используя навески катализатора ~0.3 г, помещенные в середину реактора. Рабочая смесь содержала 7 % об. пропана в аргоне. Скорость потока реакционной смеси была 30 мл/мин. Перед проведением измерений реактор с катализатором выдерживали не менее 2 ч в потоке смеси при 350 °С, затем температуру повышали на 25 °С приблизительно каждые 30 мин до 675 °С после достижения постоянных результатов анализа продуктов реакции. Пропилен и продукты реакции его дегидрирования — метан, этан и этилен (C_xH_y) — анализировали на наполненной силикагелем хроматографической колонке с помощью пламенно-ионизационного детектора. Данные обрабатывали в виде степени превращения пропана $X_{C_3H_8}$, селективности образования продуктов $S_{C_3H_6}$, $S_{C_2H_4}$ и выхода пропилена $Y_{C_3H_6}$. Выделяющийся H_2 анализировали на колонке с молекулярными ситами при помощи катарометра, используя газ-носитель аргон. Реакцию проводили на протяжении 6 ч. По окончании реакции обогрев реактора отключали, реакционную смесь заменяли на сжатый воздух и оставляли катализатор в его потоке до остывания при комнатной температуре. На следующий день эксперимент повторяли, проверяя изменение активности катализатора. С каждым из катализаторов (5 % VO_x /H-Si-MCM-41 и 5 % VO_x /H-Ti-MCM-41) такую тренировку проводили не менее 5 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Малоугловые дифрактограммы синтезированных структур, их H-форм и образцов с нанесением на них ~ 5 % вес. групп VO_x приведены на рис. 1. Видно, что в спектре рентгенофазового анализа синтезированных структур в области малых углов есть интенсивный пик с индексом межплоскостных расстояний (hkl) – (100) и четыре более слабых пика – (110), (200), (210), (300). Эти рефлексы характеризуют мезоструктурированные материалы с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор, типичной для MCM-41 и Ti-MCM-41 [25–27]. Наличие в силикатной структуре MCM-41 больших, чем Si, ионов Ti и образование более длинных, чем Si–O–Si, связей

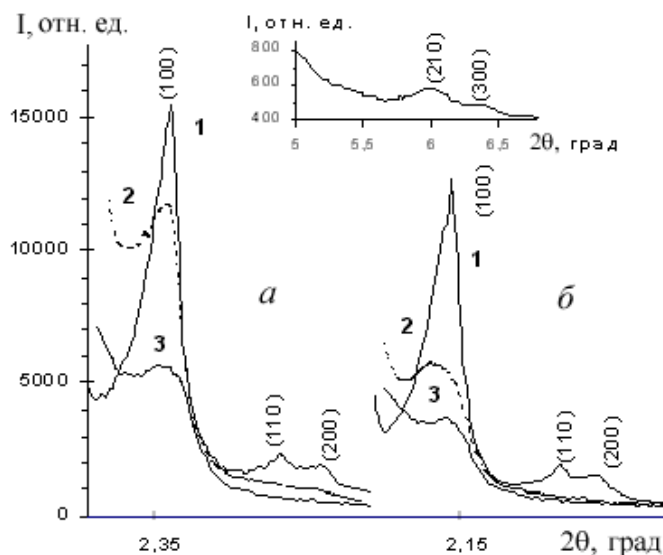


Рис. 1. Дифрактограммы MCM-41 (а) и Ti-MCM-41 (б) в области малых углов: 1 — исходные образцы после удаления темплата; 2 — их H-формы; 3 — системы с нанесением 5 % вес. VO_x на H-MCM-41 и H-Ti-MCM-41.

Ti–O–Si неизбежно приводит к некоторой деформации структуры и нарушению пространственной упорядоченности [27], что и отражается в снижении интенсивности пика (100) Ti-MCM-41 по сравнению с MCM-41 (рис. 1). Структуры MCM-41 и Ti-MCM-41 обладают очень высокой термической стабильностью и могут выдерживать не разрушаясь повышение температуры свыше 1000 К [32], но из-за высокой гидрофильности поверхности их гидролитическая стабильность существенно ниже, что видно по значительному снижению четкости пиков на дифрактограмме у H-форм образцов. Упорядоченность структур уменьшается также и после нанесения на них оксида ванадия (рис. 1).

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота исходных образцов (не приведены) – типичные изотермы IV типа, характерные для мезопористых материалов, с практическим совпадением адсорбционной и десорбционной ветвей, что свидетельствует об однородном характере распределения пор, и с наличием перегиба в области капиллярной конденсации. У H-форм образцов и нанесенных структур острота такого перегиба уменьшается. Рассчитанные по этим изотермам и дифрактограммам (рис. 1) текстурные характеристики систем и данные об их общей

Структурно-адсорбционные и кислотные характеристики мезопористых систем

Образец	РФСА, % вес.		S_{BET} , $\text{M}^2/\text{Г}$	V_{Σ}	V_{DFT}	D_{DFT} , нм	2θ (100)	α_0	h_w	NH_3 , $\text{ммоль}/\text{Г}_{\text{кат}}$
	V	Ti		$\text{см}^3/\text{Г}$				нм		
MCM-41	—	—	755	0.822	0.674	3.54	2.35	4.34	0.80	—
H-MCM-41	—	—	650	0.791	0.652	3.32	2.35	4.34	1.02	0.520
5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$	3.51	—	530	0.521	0.434	3.18	2.30	4.43	1.25	0.697
Ti-MCM-41	—	1.4	714	0.737	0.624	3.64	2.15	4.74	1.10	—
H-Ti-MCM-41	—	1.4	564	0.746	0.610	3.41	2.15	4.74	1.33	0.740
5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$	3.49	1.4	393	0.427	0.383	2.58	2.10	4.85	2.27	0.918

Примечания. V_{Σ} и V_{DFT} — суммарный объем пор и мезопор соответственно; $\alpha_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ [33]; $n\lambda = 2d_{100} \sin\theta$; $h_w = \alpha_0 - D_{\text{DFT}}$.

кислотности, оцененной методом ТПД по количеству аммиака, хемосорбированного при комнатной температуре, приведены в таблице. Видно, что наличие 1.4 % вес. ионов Ti в составе мезопористого силиката приводит к уменьшению его удельной поверхности S_{BET} , небольшому увеличению диаметра мезопор D_{DFT} (определенного методом теории функционала плотности DFT), к увеличению параметра элементарной ячейки структуры α_0 и толщины стенок пор h_w . Увеличивается также общая кислотность поверхности (таблица) и повышается сила кислотных центров, что заметно по появлению высокотемпературного пика десорбции аммиака в его ТПД-спектре с поверхности H-Ti-MCM-41 (рис. 2).

Эти сильные кислотные центры можно от-

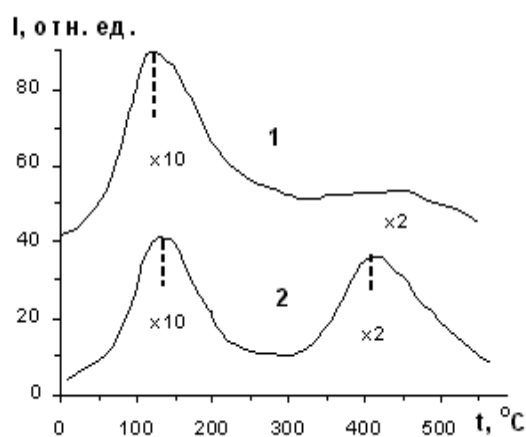


Рис. 2. Спектр ТПД NH_3 с поверхности: 1 — H-MCM-41; 2 — H-Ti-MCM-41. Температура адсорбции 20 °C. Скорость повышения температуры — 8 °/мин.

нести к наличию тетраэдрически координированных ионов титана в структуре Ti-MCM-41. Наиболее доступный метод определения состояния ионов металла — УФ-спектроскопия диффузионного отражения. Известно, что частота колебаний в УФ-ДО спектрах металлосиликатов зависит как от координационного числа иона металла, так и от степени его изолированности (дисперсности) в силикатной матрице [25]. Спектры УФ-ДО исходных образцов и систем с нанесенным оксидом ванадия, снятые при комнатной температуре без предварительного прогрева и вакуумирования, приведены на рис. 3. Они характеризуются положением края сильного отражения и максимумами полос поглощения, определяемыми переносом заряда лигандов (ПЗЛМ) на незаполненную d -орбиталь металлического иона. Лиганды — O^{2-} , OH^- , ионы — Ti^{4+} , V^{5+} или V^{4+} . Спектр H-Ti-MCM-41 характеризуется интенсивной узкой полосой ПЗЛМ с максимумом при 215 нм, которая согласно многочисленным данным литературы, приведенным в работе [25], свидетельствует об изолированном состоянии ионов Ti(IV) при тетраэдрическом координационном окружении O^{2-} в аморфной силикатной структуре.

В соответствии с анализом спектров УФ-ДО ванадий-оксидных нанесенных систем, сделанным в работах [26, 27, 30, 31, 34], полосы поглощения на длинных волн ~225 нм указывают на присутствие изолированных VO^{2+} центров V^{4+} , адсорбционные связи в области 250—300 нм характеризуют V^{5+} в высокоизолированных тетра-

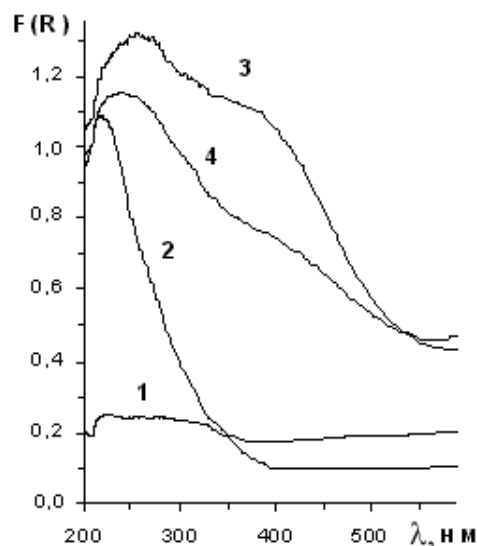


Рис. 3. УФ-ДО спектры: 1 — H-MCM-41; 2 — H-Ti-MCM-41; 3 — 5 % VO_x/H-MCM-41; 4 — 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41.

эдрах VO₄, полосы поглощения между 300—400 нм относятся к полимеризованным VO₄-группам и в то же время ПЗЛМ при 370—390 нм характерна для псевдооктаэдрической координации V⁵⁺ с молекулами воды (из окружающей среды). При таком отнесении полос из рис. 3 можно заключить, что на поверхности H-Ti-MCM-41 активные изолированные центры VO_x состоят из монованадатных групп VO₂⁺ и тетраэдров VO₄, а на H-MCM-41 — преимущественно из тетраэдров VO₄. Степень их изолированности на VO_x, нанесенном на MCM-41, ниже, чем на носителе, содержащем титан, так как ПЗЛМ VO₄ у 5 % VO_x/H-MCM-41 смещена к большим длинам волн (~250 нм). Следует также отметить, что оцененная изолированность активных центров 5 % VO_x, нанесенного на MCM-41, полученном из аэросила AC-200, оказывается более высокой, чем на образце, нанесенном на MCM-41, полученном из TEOS (по данным работы [21]), для которого максимум ПЗЛМ VO₄ приходится приблизительно на 300 нм. Хотя концентрация VO_x-групп в нашей работе составляет ~0.6 атомов V на нм⁻², что близко к их концентрации в работе [21] — 0.58 V нм⁻². Это соответствует заполнению поверхности носителя на немногим больше половины ее монослоя, с учетом того, что максимально возможная концентрация атомов V для заполнения монослоя поверхности

SiO₂ группами VO_x составляет 1 V нм⁻² [35].

На рис.4 приведены дифрактограммы мезопористых носителей и ванадийоксидных систем в сравнении с дифрактограммами окисленного и восстановленного оксида ванадия. Как видно, в соответствии с УФ-спектрами, никаких фаз оксидов ванадия на поверхности нанесенных образцов не обнаруживается. На дифрактограмме 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 в отличие от 5 % VO_x/H-MCM-41 появляется пик при 2θ⁰ ~ 23.45. Это может быть связано с происходящей частичной кристаллизацией носителя, что отмечалось также в ряде работ, например в [23, 36, 37], при исследовании взаимодействия алкоксидов ванадия с титаносиликатным носителем, полученным нанесением монослоев TiO₂ на поверхность SiO₂. Возможно этим можно объяснить наблюдаемое большее уменьшение величины диаметра мезопор и значительное увеличение толщины их стенок у 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 по сравнению с 5 % VO_x/H-MCM-41, приведенное в таблице.

Данные каталитических испытаний исследуемых ванадийоксидных систем в процессе дегидрирования пропана по степеням его превращения и селективностям получения углеродсодер-

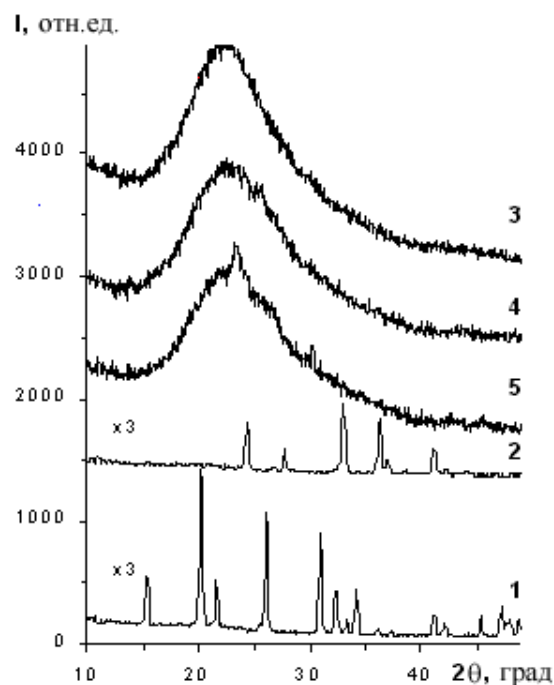


Рис. 4. Дифрактограммы в области больших углов: 1 — V₂O₅; 2 — V_xO_y; 3 — H-MCM-41 и H-Ti-MCM-41; 4 — 5 % VO_x/H-MCM-41; 5 — 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41.

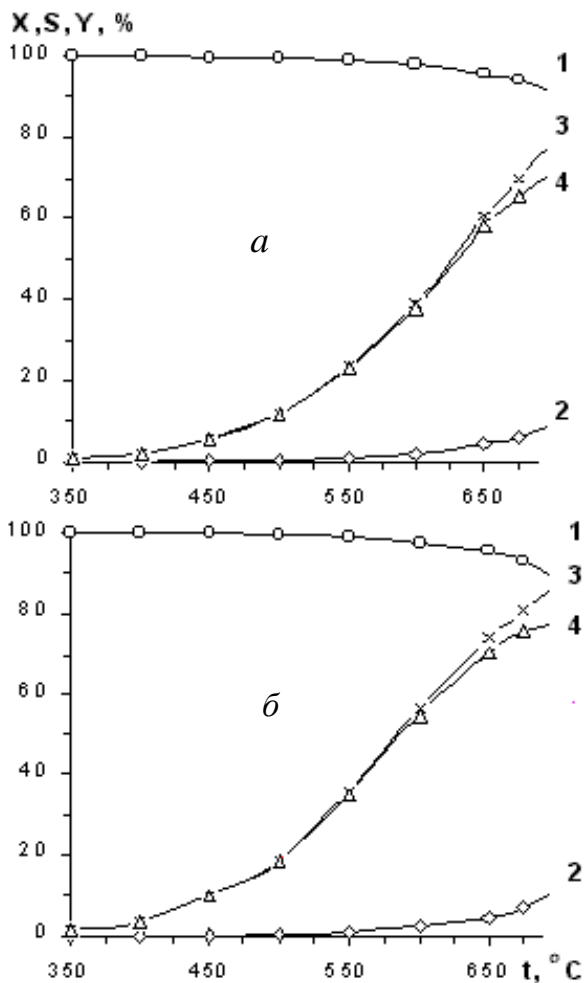


Рис. 5. Изменение каталитических характеристик при ДН пропана на: 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$ (а) и 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ (б). 1 — S (C_3H_6); 2 — S (C_xH_x); 3 — X (C_3H_8); 4 — Y (C_3H_6). Здесь и на рис. 6 смесь — 7 об. % C_3H_8 в Ar, время контакта 2.5 с, скорость потока 30 мл/мин.

жащих продуктов приведены на рис. 5. Видно, что введение титана в структуру МСМ-41 носителя VO_x способствует увеличению степени превращения пропана, что при равновысокой селективности образования пропилена на 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$ и 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ приводит к тому, что его выход на последнем образце получается приблизительно на 10 % большим.

На рис. 6 показано количество всех образующихся при протекании реакции газообразных продуктов, в том числе и водорода. Как видно, объем выделяемого водорода практически совпадает с объемом образующегося пропилена и

немного превышает его при температуре выше 600 °С. Начальный цвет загружаемого в реактор катализатора — оранжевый, что, как известно, соответствует цвету V_2O_5 , конечный его цвет после реакции — черный. Это может быть связано как с восстановлением оксида во время реакции до V_2O_3 , цвет которого черный, так и с осаждением черного нагара углерода на поверхности катализатора. При его образовании из пропана по реакции $\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = +105$ кДж/моль, выделяется водород и его количество в продуктах реакции дегидрирования пропана может превысить количество образуемого пропилена.

В статье [21] испытание каталитической активности $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$, $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ и Pt-Sn/

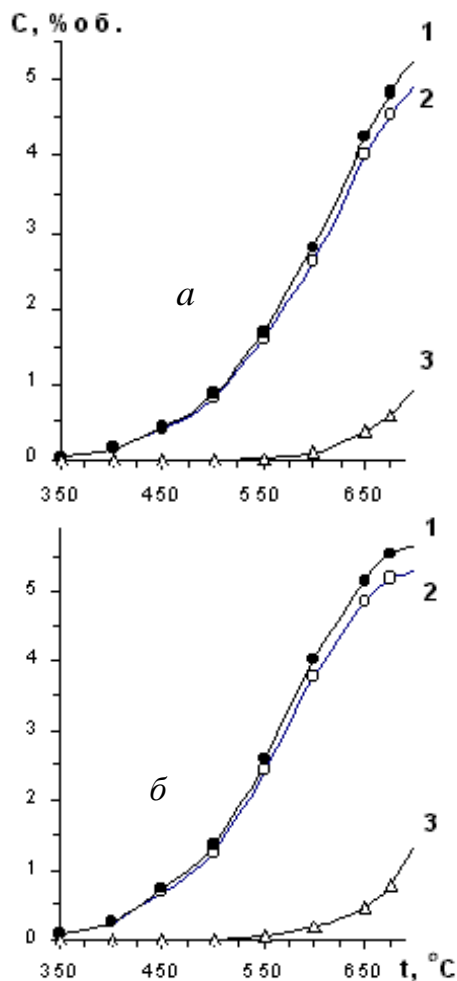


Рис. 6. Количество газообразных продуктов (в мл), образующихся при дегидрировании пропана: на 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$ (а) и 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ (б). 1 — H_2 (o); 2 — C_3H_6 (o); 3 — C_xH_y (Δ).

Al_2O_3 катализаторов было проведено при 550°C в кварцевом проточном реакторе на реакционной смеси, содержащей 40 % об. C_3H_8 в N_2 , при скорости ее потока 3 мл/мин, используя навески в 0.15 г. Было показано, что на поверхности $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ за один цикл работы (24 ч) накапливается $0.074 \text{ г}_\text{C}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$. Тогда за 1 ч осаждается $0.0031 \text{ г}_\text{C}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$. На образование такого количества углерода по приведенной выше реакции может расходоваться: $0.0031 \cdot 44/36 = 0.0038 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_8}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$. В реактор поступало 1.2 мл $\text{C}_3\text{H}_8/\text{мин}$, $480 \text{ мл } \text{C}_3\text{H}_8/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ или $0.943 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_8}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ [21]. При начальной степени превращения пропана в 22.7 % на образование углерода таким образом могло расходоваться 1.77 % от превращенного пропана.

В нашей работе в реактор поступало 2.1 мл $\text{C}_3\text{H}_8/\text{мин}$, $420 \text{ мл } \text{C}_3\text{H}_8/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ или $0.825 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_8}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, то есть несмотря на значительно меньшую концентрацию пропана в реакционной смеси и меньшее время контакта ее с катализатором, по сравнению с работой [21], нагрузки по пропану на катализатор были сопоставимы. На рис. 7 производительность по пропилену (STY) в $\text{г}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, вычисленная для данных, полученных при 550°C , сопоставлена с STY катализаторов, исследуемых в [21].

Как видно, катализатор 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$, синтезированный на основе AC-200, при немного меньшем содержании V, чем у $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$, полученного в [21] из TEOS, по производительности близок к нему, но более селективен. Введение Ti в структуру MCM-41 приводит к тому, что на катализаторе 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ при такой же селективности, как и у промышленного $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, достигается близкое к нему значение STY, соответственно 0.28 и $0.31 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$. При повышении температуры до 650°C производительность по пропилену на 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$ и 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ возрастает до 0.46 и $0.56 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ соответственно. Пятикратное проведение циклов реакции, состоящих из двухчасового ее проведения при $300-350^\circ\text{C}$, постепенном повышении температуры до 675°C в течение 6 ч и окислительном охлаждении в потоке воздуха не приводило к заметному снижению активности этих катализаторов. Расчет показывает, что на $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ в работе [21] при 550°C и STY в $0.19 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ могло бы быть дополнительно получено 109

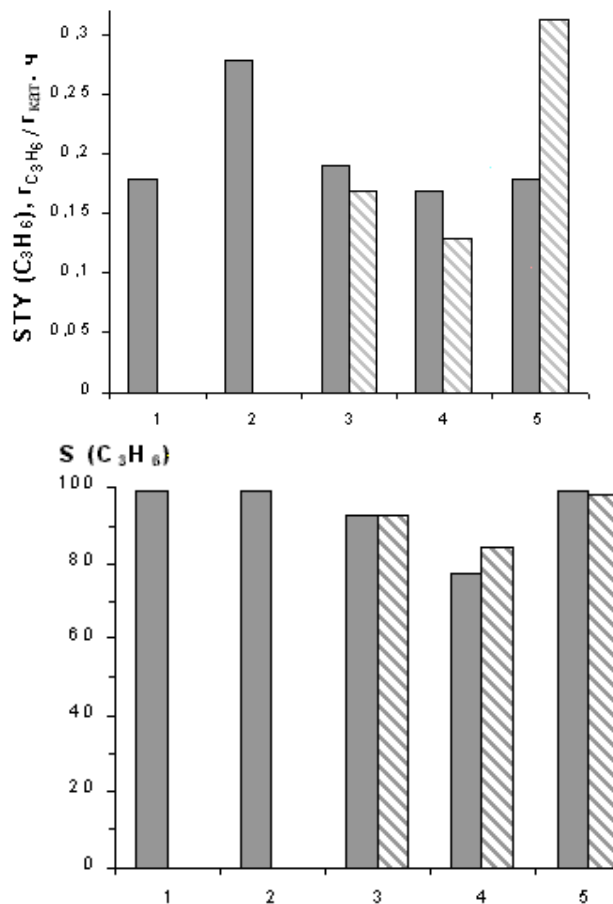


Рис. 7. Сравнение начальной производительности (а) и селективности по пропилену (б) при дегидрировании пропана при 550°C на синтезированных образцах: 1 — 5 % $\text{VO}_x/\text{H-MCM-41}$; 2 — 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ ($V = 3.5$ % вес., $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar} = 7/93$; $\tau = 0.6 \text{ г}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{мл}$), и на системах, полученных в работе [21]: 3 — $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ ($V = 4.3$ % вес.); 4 — $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ ($\text{Cr} = 1.6$ % вес.); 5 — $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt} = 1.3$ % вес.), $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar} = 40/60$, $\tau = 3 \text{ г}_{\text{кат}} \cdot \text{с}/\text{мл}$. Серые столбики — предварительно окисленные образцы, заштрихованные — предварительно восстановленные.

мл $\text{H}_2/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, в то время как на 5 % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$ при STY в $0.28 \text{ г}_{\text{C}_3\text{H}_6}/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ — 160 мл $\text{H}_2/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, а при 650°C производительность по водороду могла бы возрасти до $\sim 336 \text{ мл } \text{H}_2/\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$, что указывает на перспективность применения такого катализатора для селективного получения как пропилена, так и водорода.

ВЫВОДЫ. Таким образом, исследование в процессе дегидрирования пропана в пропилен и водород свойств катализаторов, полученных нанесением групп VO_x на носители структуры MCM

-41, гидротермально синтезированные в щелочной среде с помощью органического темплата из пирогенного аэросила и титанаэросила с тетраэдрически координированными ионами Ti, показало следующее. Структура MCM-41, полученная из аэросила, по сравнению с синтезированной из тетраэтоксисиликата способствует более изолированному положению активных центров нанесенных VO_x-групп и большей селективности образования пропилена и водорода в процессе дегидрирования пропана. Внедрение ионов Ti в структуру MCM-41 приводит к увеличению толщины стенок мезопор, увеличению кислотности поверхности, большей изолированности нанесенных VO_x-групп, большей конверсии пропана и получению большего выхода пропилена и водорода по сравнению с MCM-41. Производительность и селективность по пропилену (и водороду), достигаемые при 550 °C на 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41, близки к получаемым на промышленном катализаторе Pt-Sn/Al₂O₃, используемом в процессе Oleflex для высокоселективного производства пропилена и водородсодержащего газа. Катализаторы 5 % VO_x/H-MCM-41 и 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 устойчиво работают в процессе получения пропилена и водорода из пропана и легко регенерируются при кратковременной продувке воздухом.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив наявності тетраедрично координированих іонів титану в структурі мезопоруватого силікатного носія MCM-41 на дисперсність нанесених VO_x-груп, їх фізико-хімічні та каталітичні властивості в процесі безкисневого дегідрування пропану в пропілен і водень. Структури MCM-41 і Ti-MCM-41 отримані гідротермальним темплатним синтезом з пірогенних аеросилу і титаноаеросилу. Встановлено, що впровадження іонів Ti у структуру MCM-41 приводить до збільшення товщини стінок мезопор і кислотності поверхні, більшої ізолюваності нанесених VO_x-груп, більшої конверсії пропану при його дегідрування та одержанню більшого виходу пропилену і водню, у порівнянні з MCM-41. Показано, що за продуктивністю і селективністю по пропилену (і водню), що досягається при 550 °C, катализатор 5 % VO_x/Ti-MCM-41 близький до промислового катализатора Pt-Sn/Al₂O₃, який використовується в процесі Oleflex для високо-селективного виробництва пропилену і воденьвмісного газу. 5 % VO_x/Ti-MCM-41 стійко працює та легко регенерується при короткочасній продувці повітрям.

SUMMARY. Influence of existence of tetra-coordinate ions of the titan in structure of the mesoporous silicate MCM-41 support on a dispersion of supported VO_x of groups, their physical and chemical and catalytic properties in the process of oxygen-free dehydrogenation of propane to propylene and hydrogen is investigated. Structures of MCM-41 and Ti-MCM-41 were received by hydrothermal templatny synthesis from pirogenic aerosil and titanoaerosil. It is established that introduction of ions of Ti in structure of MCM-41 leads to increase in thickness of mesopores walls, increase in acidity of a surface, bigger isolation of supported VO_x groups, greater conversion of propane in the process of its dehydrogenation and to receiving a larger yield of propylene and hydrogen, in comparison with MCM-41. It is shown that on productivity and selectivity to propylene (and to hydrogen), reached at 550 °C, the catalyst 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 is close to the industrial Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst used in the course of Oleflex for high-selective production of propylene and hydrogenous gas. 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 steadily works in the course of obtaining propylene and hydrogen from propane and it is easily regenerated at a short-term purge by air.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barreto L., Makihira A., Riahi K. // Int. J. Hydrogen Energy. -2003. -**28**, № 3. -P. 267—284.
2. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. // Ibid. -2006. -**31**, № 2. -P. 153—159.
3. Ricci M., Bellaby P., Flynn R. // Ibid. -2008. -**33**, № 21. -P. 5868—5880.
4. Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Research Council, National Academy of Engineering, The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs. -National Acad. Press, Washington, 2004.
5. Лаврыс В.С. Источники энергии. -Киев: Наука и техника, 1997.
6. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. // Renew. Sustain. Energy Rev. -2012. -**16**, № 1. -P. 981—989.
7. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. // Catal. Today. -2009. -**139**, № 4. -P. 244—260.
8. Ball M., Wietschel M. // Int. J. Hydrogen Energy. -2009. -**34**, № 2. -P. 615—627.
9. Corbo P., Migliardini F. // Ibid. -2007. -**32**, № 1. -P. 55—66.
10. Rakib M.A., Grace J.R., Lim C.J. et al. // Ibid. -2010. -**35**, № 12. -P. 6276—6290.
11. Althenayan F.M., Foo S.Y., Kennedy E.M. et al. // Chem. Eng. Sci. -2010. -**65**, № 1. -P. 66—73.
12. Gokaliler F., Caglayan B.S., Onsan Z.I., Aksoylu A.E. // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -**33**, № 4. -P. 1383—1391.
13. Solovyev E.A., Kuvshinov D.G., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G. // Ibid. -2009. -**34**, № 3. -P. 1310—1323.

14. *Dal Santo V., Gallo A., Naldoni A. et al.* // *Catal. Today*. -2012. -**197**, № 1. -P. 190—205.
15. *Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И.* // *Альтернат. энергетика и экология*. -2010. -**86**, № 6. -С. 67—81.
16. *Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K. et al.* // *J. Catal.* -2010. -**276**, № 2. -P. 268—279.
17. *Liu Y.-M., Cao Y., Yi N. et al.* // *Ibid.* -2004. -**224**, № 2. -P. 417—428.
18. *Liu Y.-M., Feng W.-L., Li T.-C. et al.* // *Ibid.* -2006. -**239**, № 1. -P. 125—136.
19. *Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* -2008. -**110**, № 1. -P. 157—166.
20. *Роїтер В.А.* Каталитические свойства веществ. - Киев: Наук. думка, 1968.
21. *Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U. et al.* // *J. Catal.* -2012. -**293**, № 6. -P. 67—75.
22. *Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Ignesis E.* // *Ibid.* -1999. -**181**, № 2. -P. 205—216.
23. *Monaci R., Rombi E., Soinas V. et al.* // *Appl. Catal. A: Gen.* -2001. -**214**, № 2. -P. 203—212.
24. *Watson R. B., Ozkan U.S.* // *J. Catal.* -2000. -**191**, № 1. -P. 12—29.
25. *Халдеева О.А., Трухан Н.Н.* // *Успехи химии*. -2005. -**75**, № 5. -С. 460—483.
26. *Koyano K A, Tatsumi T.* // *Micropor. Mater.* -1997. -**10**, № 4—6. -P. 259—271.
27. *Eimer G.A., Chanquia C.M., Sapag K., Herrero E.R.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* -2008. -**116**, № 1—3. -P. 670—676.
28. *Khomenko K.N., Rudneva A.V., Konovalova N.D. et al.* // 9-th Polish-Ukrainian Symp. on Teoretical and Experimental Studies Interfacial Phenomena and their Technological Appl., 5—9 September, 2005, Sandomirz -Golejow, Poland. -P. 120—123.
29. *Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Белокопытов Ю.В.* // *Катализ и нефтехимия*. -2012. -№ 21. -С. 1—10.
30. *Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Оранская Е.И.* // Там же. -2012. -№ 21. -С. 11—22.
31. *Shylesh S., Singh A.P.* // *J. Catal.* -2005. -**233**, № 2. -P. 359—371.
32. *Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* -2008. -**108**, № 1—3. -P. 283—293.
33. *Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu.* // *Ibid.* -1999. -**28**, № 1. -P. 57—72.
34. *Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M. et al.* // *J. Catal.* -2001. -**203**, № 2. -P. 443—452.
35. *Blasco T., Lopez-Nieto J.M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* -1997. -**157**, № 1—2. -P. 117—142.
36. *Iannazzo V., Neri G., Galvagno S. et al.* // *Ibid.* -2003. -**246**, № 1. -P. 49—68.
37. *Keranen J., Guimon C., Auroux A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2003. -**5**, № 1. -P. 5333—5342.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2013