

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРО/МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

К.Н. Хоменко¹, А.В. Редькина¹, Е.И. Оранская², Н.Н. Цыба¹

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

Предложен метод одностадийного синтеза Ti- и Al-содержащих мезопористых молекулярных сит (Ti,Al-ММС) и мезопористых цеолитов (Ti, Al-MZ), исследована кинетика их образования и структурно-текстурные свойства. Полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и адсорбции азота. Показано, что образование цеолитных структур (до ~25 %) не сопровождается разрушением мезофазной структуры и происходит в стенках мезопор. Тестирование полученных материалов как катализаторов в реакциях дегидрирования (ДГ) и окислительного дегидрирования пропана в пропилен показало их высокую селективность (~75 %) в реакции дегидрирования при выходе пропилена 33 %.

Введение

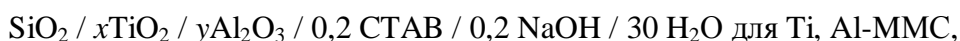
Силикаты с упорядоченной мезопористой структурой благодаря калиброванному размеру пор в нанометровом диапазоне (обычно 2 – 20 нм) и высокой удельной поверхности (~1000 м²/г) широко исследуются как перспективные материалы в адсорбции и катализе [1]. Перспектива их практического применения в катализе определяется возможностью допирования в процессе синтеза силикатной мезофазы атомами других элементов (Al, B, Ti, V, Cr, Fe и др.). Введение в структуру силикатной стенки алюминия повышает термо- и гидростабильность этих материалов. Основными факторами, определяющими их активность как катализаторов, являются степень диспергирования металла-допанта в силикатной матрице (степень его изолированности) и его доступность для реагентов, которая, в свою очередь, определяется такими структурными факторами, как размер и упорядоченность пор и толщина силикатной стенки.

При образовании цеолитоподобного порядка в стенках мезопор (образовании мезопористых цеолитов) изменяются кислотно-основные свойства поверхности металл-силикатов, что влияет на их каталитическую активность и селективность в той или иной реакции. Положительный эффект в катализе при использовании мезопористых цеолитов в большинстве случаев приписывается улучшению массопереноса к активным центрам в микропорах цеолита, т.е. наличие мезопор увеличивает скорость диффузии в цеолитном катализаторе [2]. Мезопористые цеолиты проявили улучшенные каталитические свойства по сравнению с мезопористыми материалами. Причина заключается в том, что мезопористые цеолиты комбинируют присутствие достаточно сильнокислотных центров и гидротермальную стабильность цеолитов с превосходными массотранспортными свойствами мезопористых материалов. Поэтому ожидается, что мезопористые цеолитные катализаторы будут превосходить катализаторы, составленные из мезопористых материалов [2, 3]. Большое количество литературы по синтезу и изучению свойств мезопористых материалов и мезопористых цеолитов относится к бинарным системам. Цель этой работы – прямой синтез материалов с мезопористой и микро/мезопористой

структурой в тройных системах $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, изучение структурно-адсорбционных и каталитических свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

Образцы Ti- и Al-содержащих мезопористых молекулярных сит (Ti,Al-MMC) и мезопористых цеолитов (Ti,Al-MZ) синтезировали с использованием в качестве источников TiO_2 , Al_2O_3 , и SiO_2 Ti-аэросилов с массовой долей TiO_2 1,4 и 7 % и Al-аэросилов с массовой долей Al_2O_3 1,5 и 4 % (Хлорвинил, Калуш, Украина). В качестве темплатов применяли бромид цетилтриметиламмония (СТАВr) (99,9 %, Aldrich) для образования мезопористой матрицы и бромид тетрапропиламмония (ТРАВr) (> 99 %, Merck) для образования цеолитной структуры. Соотношение компонентов в исходных реакционных смесях соответствовало формулам (в молях):



Рассчитанное количество темплатов ТРАВr и СТАВr последовательно при перемешивании растворяли в водном растворе NaOH. В полученный раствор добавляли смесь Al- и Ti-аэросилов, образовавшийся гель старился при комнатной температуре в течение 24 ч. Синтез проводили в стальных автоклавах с фторопластовыми стаканчиками в статичных условиях под собственным давлением при температуре 413 К и времени гидротермальной обработки (ГТО) до 200 ч. Конечный продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали при 378 К и прокаливали при 853 К в течение 5 ч для удаления темплата. В H-форму образцы переводили ионным обменом с 2н NH_4Cl с последующей сушкой и прокаливанием.

Дифрактограммы 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.

ИК-спектры отражения в области $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$ записывали на спектрофотометре Percin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Изотермы адсорбции азота были получены на приборе 2405 N Micromeritics по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 623 К. Эти изотермы использовались для традиционного анализа. Он включал определение величин удельных поверхностей BET (S_{BET}) в обычно используемой области $P/P_0 = 0,05 \dots 0,3$ с предположением посадочной площадки азота в адсорбированном монослое $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$. Распределения пор по размерам рассчитаны методами ВЖН ($D_{\text{ВЖН}}$) и DFT (D_{DFT}). Объем микропор ($V_{\text{МК}}$) рассчитан t-методом. Полные объемы порового пространства (V_Σ) получены из значений адсорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0,95$ в предположении, что плотность азота в адсорбированном состоянии равна $34,67 \text{ см}^3/\text{моль}$, то есть нормальная плотность жидкого азота при той же температуре.

Результаты и их обсуждение

При битемплатном синтезе исходный гель формируется в присутствии структурообразующих реагентов как для образования мезофазы, так и для цеолита. Образование MMC при использовании в качестве темплатов катионов алкилтриметиламмония $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, где $8 < n < 16$, происходит по механизму $\text{S}^+\Gamma$, где S^+ – катион алкилтриметиламмония, а Γ^- – неорганический анион. Взаимодействие высокомолекулярных темплатов (S^+) с кремний-кислородными олигомерами (Γ^-) приводит к быстрому форми-

рованию ММС с частично упорядоченной мезофазной структурой уже при комнатной температуре. ГТО и последующая термообработка способствуют полимеризации и повышению пространственной упорядоченности в области “дальнего порядка” (ориентации мезопор) при сохранении аморфной структуры стенок [4, 5]. Формированию кристаллической фазы цеолита предшествует относительно длительный индукционный период. За время индукционного периода взаимодействие рентгеноаморфного материала ММС с темплатом $(C_3H_7)_4NBr$ (ТРАВr) приводит к образованию элементов структуры синтезируемого цеолита ZSM-5, при концентрации которых выше некоторой критической, начинается быстрая кристаллизация. Для успешного битемплатного синтеза ММС с элементами цеолитной структуры в рентгеноаморфных стенках (мезопористых цеолитов) необходимо подобрать условия, при которых индукционный период образования цеолитной фазы будет больше, чем время образования однородно-мезопористой матрицы, которая служит материалом для перекристаллизации в цеолитную фазу, то есть надо знать кинетику образования ММС и кинетику кристаллизации цеолита при выбранной температуре синтеза. В работах [6, 7] было показано, что при использовании Al- и Ti-аэросилов оптимальный температурный интервал находится в пределах 403 – 413 К. Процесс кристаллизации надо остановить на начальном этапе преобразования аморфной алюмокремнеземной матрицы в цеолитную, пока рост кристаллических блоков не привел к разрушению стенок мезопор и уничтожению упорядоченной мезопористой структуры.

Кинетика образования мезопористой структуры изучалась на образцах с соотношением $Si/Al = 40$ и $Si/Ti = 36$ при различной длительности ГТО. На рис. 1 представлены малоугловые дифрактограммы порошкообразных образцов Ti, Al-ММС.

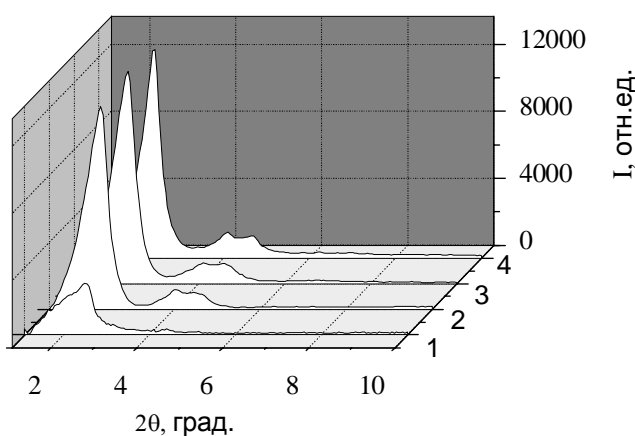


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразных образцов Ti, Al-ММС с различным временем ГТО (ч): 1 – 0, 2 – 6, 3 – 13, 4 – 57.

Наличие дифракционных максимумов в малоугловой области указывает на существование в образцах упорядоченной мезопористой структуры. Индексирование линий с параметром a , равным $43,77 \text{ \AA}$, и бесконечно большим параметром c , в соответствии с квадратичной формой для гексагональной упаковки, приводят к значениям (hkl) , которые совпадают с литературными данными для двухмерной гексагональной упаковки мезопор. Дифрактограмма 1 (время ГТО 0 ч) соответствует спонтанно образованной (первичной) мезофазе за время старения исходного геля (24 ч) и показывает, что признаки структурного упорядочения мезопор появляются еще до гидротермальной обработки. ГТО способствует конденсации SiOH-групп между соседними кремнийкислородными тетраэдрами, которая требует их соответствующей взаимной ориентации. Увеличение времени ГТО способствует оптимальной взаимной ориентации кремнийкислородных тетраэдров и увеличению степени поликонденсации соседних SiOH-групп. Следствием таких относительно медленных преобразований является структурное упорядочение в

мезопористой системе и уменьшение толщины стенок между мезопорами [6]. Ранее в работах [7, 8] было показано, что оптимальное время образования совершенной двухмерной гексагональной упаковки мезопор в приведенных выше условиях синтеза для систем $TiO_2 - SiO_2$ и $Al_2O_3 - SiO_2$ составляет ~ 24 ч. При использовании тройной системы смешанных оксидов $TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ образование ММС происходит быстрее. Уже через 6 ч ГТО при 413 К образуется высокоупорядоченная Ti, Al-ММС с гексагональной упаковкой мезопор, структурные параметры которой практически не изменяются с увеличением длительности ГТО (рис. 1).

Недостатками чисто кремнеземных ММС и Ti, Si-ММС является низкая термо- и гидrolитическая стабильность [9], что приводит к нарушению упорядоченной мезопористой структуры при переводе образцов из исходной Na-формы в каталитически активную H-форму. Введение в исходный гель второго каркасообразующего элемента (алюминия) позволяет получить материал с высокой термической (~ 1023 К) и гидrolитической стабильностью. На рис. 2 показаны малоугловые дифрактограммы Ti,Al-ММС в Na-форме (1) и H-форме (2), полученной после ионного обмена с 2М NH_4Cl при 370 К в течение 8 ч. Положение и относительная интенсивность дифракционных максимумов практически не меняется в процессе ионного обмена, что свидетельствует о стабильности полученной структуры.

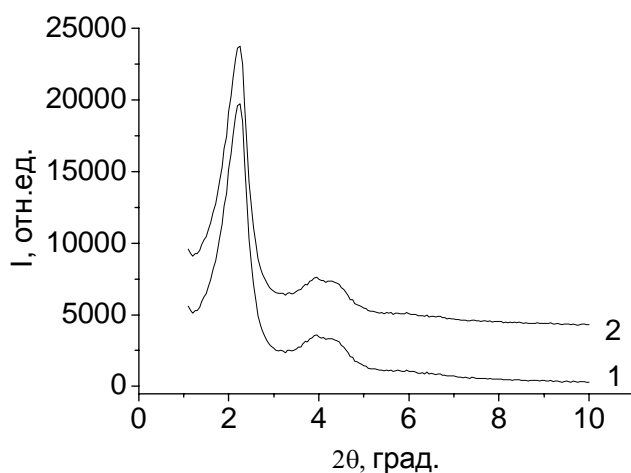


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы образцов Ti,Al-ММС в Na-форме (1) и H-форме (2). Si/Al = 40 и Si/Ti = 36, время ГТО 13 ч.

В табл. 1 приведены текстурные характеристики образцов Ti, Al-ММС в Na-форме, H-форме и Ti, Al-MZ в H-форме.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов Ti, Al-ММС

| Образец | Si/Ti | Si/Al | $S_{БЕТ},$ $м^2/г$ | $V_{\Sigma},$ $см^3/г$ | $V_{ДФТ},$ $см^3/г$ | $V_{МК},$ $см^3/г$ | $D_{ВЛН},$ нм | $D_{ДФТ},$ нм |
|-----------------------|-------|-------|-----------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Ti,Al-ММС Na-форма | 36 | 40 | 731 | 0,62 | 0,55 | 0 | 2,74 | 3,79 |
| Ti,Al-ММС H-форма | 36 | 40 | 540 | 1,23 | 0,58 | 0 | 2,2 | 3,18 |
| Ti,Al-ММС Na-форма | 180 | 110 | 935 | 0,93 | 0,75 | 0 | 2,74 | 3,78 |
| Ti,Al-ММС H-форма | 180 | 110 | 731 | 1,45 | 0,81 | 0 | 2,45 | 3,54 |
| Ti,Al-MZ H-форма | 36 | 40 | 543 | 0,44 | 0,38 | 0,12 | 2,08 | 3,66 |

На рис. 3 показаны изотермы адсорбции – десорбции азота для образцов Ti, Al-ММС в Na-форме и с разным содержанием титана и алюминия, а также распределение пор по размерам, рассчитанное методом DFT.

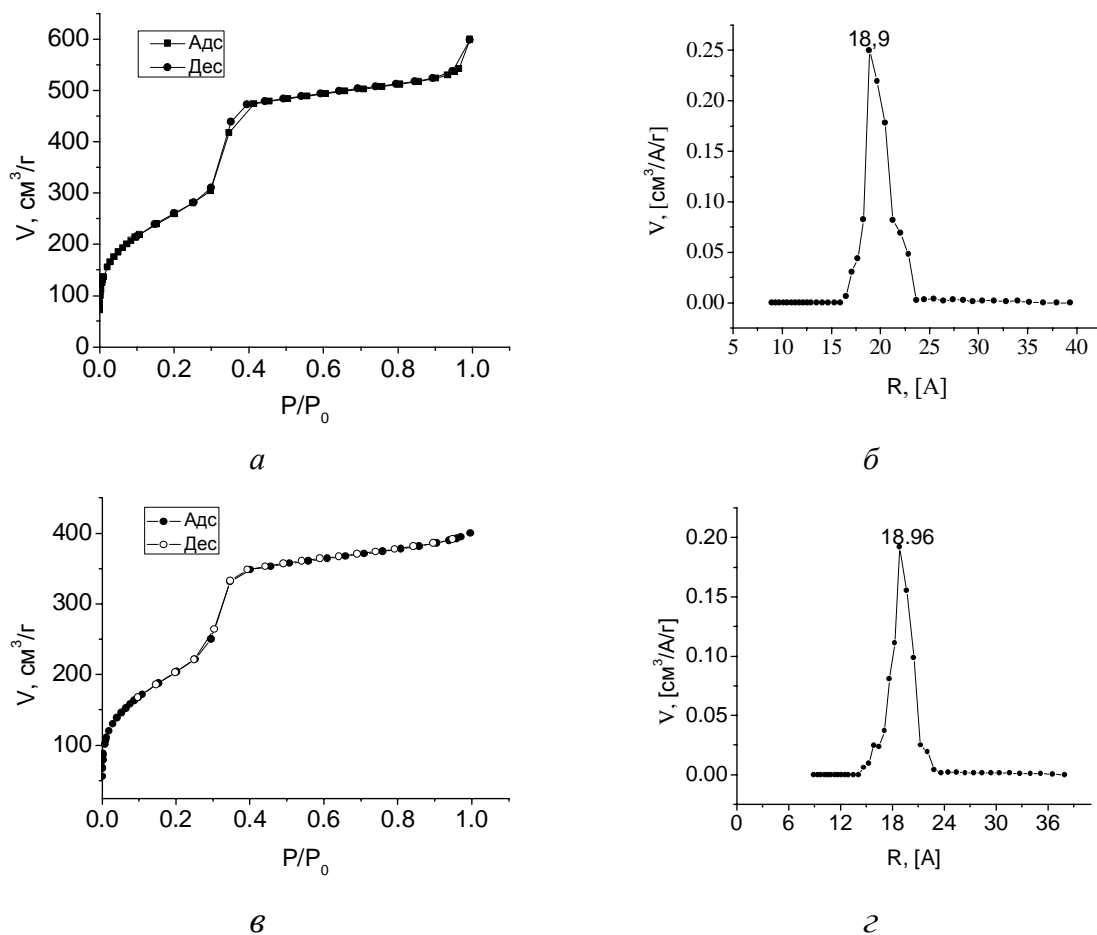


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота образцами Ti, Al-ММС в Na-форме и распределение пор по размерам, рассчитанное методом DFT. *a, б* – Si/Al = 110 и Si/Ti = 180, *в, з* – Si/Al = 40 и Si/Ti = 36 Å

Удельная поверхность, как видно, зависит от содержания титана и алюминия и изменяется в пределах 540 – 935 м²/г. Расчет среднего диаметра мезопор методом ВЖН показывает существенно более низкие значения по сравнению с методом DFT [10]. Удельная поверхность снижается после ионного обмена с NH₄Cl (10 ч при 95 °С), что является результатом частичного разупорядочения мезопористой структуры, а полные объемы порового пространства (V_{Σ}) для мезопористых образцов в H-форме увеличиваются в результате образования макропор при агрегации частиц. В образце Ti, Al-MZ появляются микропоры в результате образования цеолитной фазы.

С целью изучения кинетики формирования цеолитной структуры в мезопористой матрице был синтезирован ряд образцов тройной системы TiO₂–Al₂O₃–SiO₂ при соотношении Si/Ti = 36 и Si/Al = 40 и времени ГТО 4, 16, 24, 48 и 72 ч.

На рис. 4 представлены дифрактограммы высушенных и прокаленных образцов Ti, Al-MZ в зависимости от времени предварительной ГТО. Увеличение длительности ГТО сопровождается снижением интенсивности малоугловых максимумов и уменьшением межплоскостных расстояний, как это показано на рис. 4, *a*. Периодичность мезопористой структуры не нарушается в исследованном интервале времени ГТО. Одновремен-

но алюмокремнеземная матрица переходит из аморфного состояния в частично кристаллическое, как это показано на рис. 4, б.

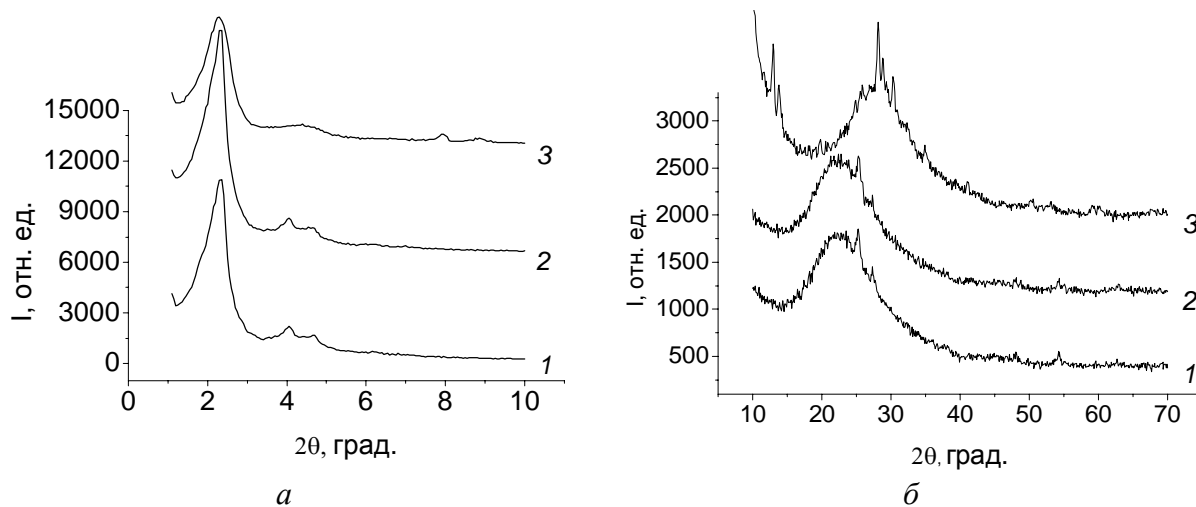


Рис. 4. Малоугловая (а) и широкоугловая (б) дифрактограммы порошкообразных образцов Ti, Al-MZ с разным временем ГТО (ч): 1 – 4, 2 – 16, 3 – 72. Si/Al = 100, Si/Ti = 200.

Мезопористые образцы (1,4 % TiO₂, 1,5 % Al₂O₃) исследовались как катализаторы реакций дегидрирования (ДГ) пропана и окислительного дегидрирования (ОДГ) пропана в пропилен. Каталитические характеристики (степень превращения пропана – X C₃H₈, селективности образования продуктов реакции – S C₃H₆, S C_xH_x, S CO_x и выход пропилена – Y C₃H₆ представлены на рис. 5, 6.

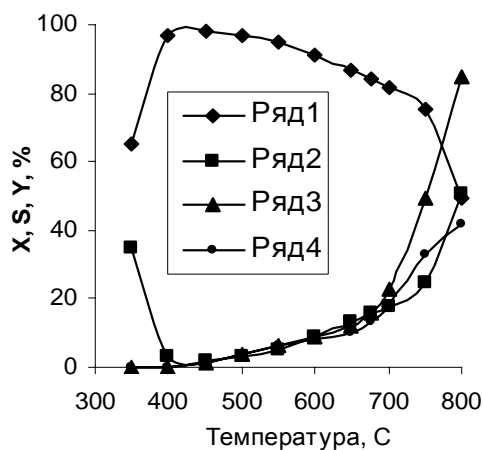


Рис. 5. Каталитические характеристики Al-Ti-ММС (1,4 % Ti; 1,5 % Al). Процесс ДГ пропана. Состав смеси: 6 об. % C₃H₈ в аргоне. По рядам: 1 – S C₃H₆; 2 – S C_xH_x; 3 – X C₃H₈; 4 – Y C₃H₆.

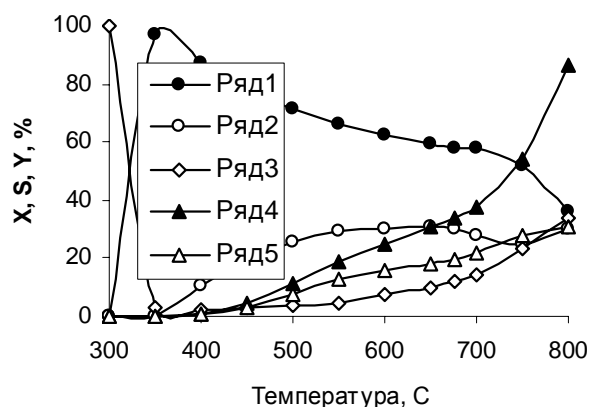


Рис. 6. Каталитические характеристики Al-Ti-ММС (1,4 % Ti; 1,5 % Al). Процесс ОДГ пропана. Состав смеси: 7 об. % C₃H₈, 3,5 об. % O₂ в гелии. По рядам: 1 – S C₃H₆; 2 – S CO_x; 3 – S C_xH_x; 4 – X C₃H₈; 5 – Y C₃H₆.

Промышленным катализатором дегидрирования (ДГ) пропана в пропилен является катализатор Cr₂O₃/Al₂O₃, требующий периодической регенерации воздухом вследствие закоксовывания и высоких температур проведения процесса. Окислительное дегидрирование (ОДГ), т. е. дегидрирование в присутствии кислорода в реакционной смеси, в настоящее время широко исследуется с целью получения пропилена, предпола-

гая, что это позволит снизить температуру реакции и сократить стадию регенерации катализатора. Трудность осуществления такого процесса заключается в большой реакционной способности образующегося пропилена, который также окисляется при высоких температурах реакции, необходимых для активации нейтрального пропана [11].

Поиск катализаторов ОДГ пропана ведется во многих лабораториях, но полученные данные пока не представляют промышленного интереса. Наиболее высокий выход пропилена достигается на ванадий или молибденсодержащих оксидных системах, т. е. на оксидах, входящих в большинство катализаторов мягкого окисления углеводородов [12]. Но на катализаторах без носителей он не превышает 12 – 18 %. Максимальный выход при окислительном дегидрировании пропана в 30 % получен на оксиде ванадия, нанесенном на кремнезем и на оксиде молибдена, нанесенном на смесь оксидов кремния и титана в соотношении 1 : 1, синтезированной золь-гель методом [13]. Отмечается, что носитель существенно влияет на свойства катализатора, повышая степень превращения пропана и выход пропилена [14].

Полученные нами данные на катализаторах Al-Ti-ММС показывают, что достигаемая степень превращения пропана в процессе ОДГ при 750°C выше, чем при дегидрировании в отсутствие кислорода (54 % и 49 %, соответственно), а селективность образования пропилена существенно ниже в процессе ОДГ чем ДГ (52 и 75 %, соответственно). При этом выходы пропилена в обоих процессах составляют 28 % для ОДГ и 33 % для ДГ и сравнимы с лучшими показателями, сообщаемыми в литературе.

Литература

1. Taguchi A., Schith, F. Ordered mesoporous materials in catalysis // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 77. – P. 1 – 45.
2. Christensen C.H., Johannsen K., Tornqvist E. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites // *Catal. Today.* – 2007. – V. 128. – P. 117 – 122.
3. Busca G. Acid catalists in industrial hydrocarbon chemistry // *Chem. Rew.* – 2007. – V. 107. – P. 5366 – 5410.
4. Pelster S.A., Schrader W., Schuth F. Monitoring temporal evolution of silicate species during hydrolysis and condensation of silicates losingmass spectrometry // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 4310 – 4317.
5. Особенности формирования и гидротермальная стабильность ориентированных мезопористых материалов (ОММ) – нового класса адсорбентов и катализаторов. В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов, Л.А. Соловьев, С.Д. Кирик // X Межд. конф.: Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии. – Москва, 2006. – С. 60 – 68.
6. Романников В.Н., Фенелонов В.Б., Носов А.В. О механизме формирования силикатных пористых мезофаз // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 122 – 130.
7. Synthesis and adsorptive constitutive properties of MMS/MFI materials prepared on the basis of Al-aerosil / К.М. Khomenko, G.I. Zhukow, J.I. Gornikov, R. Leboda, V.V. Brei // *Adsorption Sci. & Technology.* – 2007. – V. 25, № 1/2. – P. 5 – 13.
8. Khomenko K.M., Rudneva A.V., Oranskaya E.I. Synthesis and kinetics of generation of MMS/MFI materials prepared on the basis of Ti-aerosil // *Adsorption Sci. & Technology.* – 2007. – V. 24, № 10. – P. 863 – 871.
9. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 72, № 5. – С. 460 – 483.

10. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin Z.Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 28, № 1. – P. 57 – 72.
11. Cavani F., Trifiro F. Same aspects that affect the selective oxidation of paraffins // *Catal. Today.* – 1997. – V. 36. – P. 431 – 439.
12. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. – К.: Наук. думка, 1978. – С. 375.
13. Watson B.R., Umit S., Ozkan U.S. Oxidative dehydrogenation of propane over alkali-Mo-catalysts supported on sol-gel silica-titania mixed oxides // *Studies in Surface and Catalysis.* – 2000. – V. 129. – P. 130 – 137.
14. Factor controlling the selectivity of V₂O₅ supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane / G.Matra, F.Arena, S.Coluccia, F.Frusteri, A.Parmaliana // *Catal. Today.* – 2000. – V. 63. – P. 197 – 207.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE MICRO/MESOPOROUS MATERIALS IN THE TERNARY SYSTEMS TiO₂–Al₂O₃–SiO₂

K.M. Khomenko¹, A.V. Redkina¹, O.I. Oranska², M.M. Tsyba¹

¹*Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 13, 03164 Kyiv-164*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str 17, 03164 Kyiv-164*

A method of one-stage synthesis of Ti- and Al-containing molecular sieves (Ti, Al-MMS) and mesoporous zeolites (Ti, Al-MZ) containing materials based on has been proposed; the kinetics of their formation and texture features has been studied. The materials obtained have been characterized by methods of IR-spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and adsorption of nitrogen. The formation of zeolite structures (up to ~25 %) has been shown to be accompanied with destruction of mesophase structure but to occur in the mesopore walls. Testing the materials obtained as catalysts in the reaction of dehydration and oxidative dehydrogenation of propane into propylene has shown a high selectivity (~75 %) in the dehydration reaction with yield of propylene about 33 %.