

УДК 544.72

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

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА $V_xO_y/H\text{-Ti-MCM-41}$

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

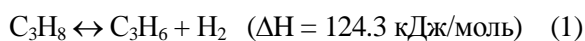
Дегидрирование пропана в пропилен как в отсутствие, так и в присутствии кислорода в реакционной смеси пропан-инертный газ исследовано на оксиде ванадия, который нанесен на мезопористый титаносиликат H-Ti-MCM-41, полученный гидротермальным синтезом из титаноаэросила. Показано, что при увеличении количества V_xO_y от 5 до 30 мас. %, наносимого разложением оксалатного или ацетилацетонатного комплексов ванадила, упорядоченность системы H-Ti-MCM-41 нарушается, уменьшается ее поверхность, диаметр и объем мезопор. Максимальный выход пропилена достигается при 650–675 °С и оказывается на 20 % большим при дегидрировании пропана в отсутствие кислорода. Он экстремально зависит от сформированного объема пор, соотношения с кислотностью активных центров поверхности и приходится на определенный оптимальный диапазон изменения этих величин.

Ключевые слова: MCM-41, ванадий, титан, дегидрирование, пропан, пропилен

ВВЕДЕНИЕ

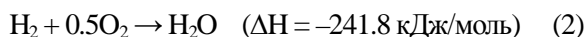
Дегидрирование пропана в пропилен является одной из наиболее интенсивно изучаемых каталитических реакций [1]. Пропилен – крупнотоннажный базовый полу-продукт нефтехимической промышленности, используемый для производства множества химических продуктов [2]. Большая его часть производится традиционными или так называемыми «нефтяными» методами совместно с этиленом в качестве вторичного (побочного) продукта на установках термического и жидкофазного каталитического крекинга продуктов перегонки сырой нефти и попутных нефтяных газов [2, 3]. Но спрос на пропилен значительно превышает объемы его производства и это стимулирует опережающее увеличение темпов роста производства пропилена альтернативным, «не нефтяным» или целевым методом – каталитическим дегидрированием (ДГ) пропана [3].

В каталитическом ДГ пропана активны оксиды Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 и GeO_2 [4]. Отмечаются отличные свойства V_2O_5 как устойчивого и не подверженного каталитическим ядам [5, 6]. Но проведение процесса осложняется тем, что для обратимой равновесной эндотермической реакции

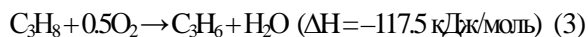


необходима высокая температура, что делает процесс энергоемким. При этом протекают побочные реакции – менее эндотермический крекинг и дальнейшее коксообразование [7]. В настоящее время в промышленности для ДГ пропана используются процессы, основанные преимущественно на двух каталитических системах $Cr_2O_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Pt\text{-}Sn/\gamma\text{-}Al_2O_3$, которые применяются также для дегидрирования других парафинов [3, 8]. При 550–650 °С и конверсии пропана ~ 25–65 % пропилен по этим технологиям образуется с селективностью ~ 90 %. Эти процессы не лишены недостатков – требуется периодическая регенерация катализаторов. Поэтому поиск более эффективных каталитических систем и технологий ДГ пропана продолжается [3]. Недавно показано, например, что катализатор, содержащий группы VO_x , которые нанесены на мезопористый силикат со структурой MCM-41, проявляет повышенную стабильность в циклах работа–регенерация по сравнению с промышленными Cr_2O_3 или Pt -содержащими нанесенными катализаторами ДГ пропана [9].

Для снижения энергозатрат и уменьшения коксования катализатора предлагается сдвинуть равновесие реакции (1) вправо проведением ДГ в присутствии O_2 в реакционной смеси [10]. Экзотермическая реакция окисления выделяющегося водорода:



делает экзотермическим суммарный процесс



такого окислительного дегидрирования (ОДГ). Проведенные исследования, например [11–16], показали, что в этом процессе более активны нанесенные оксидные ванадиевые катализаторы и что не только развитая поверхность, но и химическая природа носителя и его пористая структура существенно влияют на протекание реакции. Так, прививка монослоя TiO_2 на поверхность SiO_2 , носителя V_2O_5 , приводит к увеличению выхода пропилена [13]. Сравнительное испытание SiO_2 и мезопористых силикатных материалов со структурой MCM-41, SBA-15, MCF в качестве носителей оксида ванадия [16] показало, что в процессе ОДГ пропана более активна система $V_2O_5/MCM-41$. Отмечено также положительное влияние на увеличение выхода пропилена на MoO_3 центров тетраэдрически координированных ионов титана в структуре носителя TiO_2-SiO_2 с соотношением $Si/Ti = 1$, полученного золь-гель методом [17]. Данные о влиянии носителя Ti-MCM-41, содержащего ионы титана, которые внедрены в силикатную структуру, на процессы дегидрирования пропана на оксиде ванадия практически не известны.

Цель работы – приготовление и исследование свойств ванадийоксидного катализатора, нанесенного на титаносиликатную мезопористую систему Ti-MCM-41.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористых систем Ti-MCM-41.

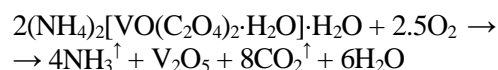
Гидротермальный синтез (ГТС) структуры Ti-MCM-41 проводили электростатическим взаимодействием катионов органического темплата S^+ и неорганических анионов Γ^- в щелочной среде, используя смешанный оксид TiO_2-SiO_2 – пирогенный титаноаэросил (ТАС), содержащий 1.4 мас. % ионов титана. В качестве темплата был применен цетилтриметиламмонийбромид (ЦТМА-Br) – $n-C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$. Мольный состав реакционной смеси синтеза был следующим: $TiO_2 : SiO_2 : NaOH : ЦТМА-Br : H_2O = 0.02 : 1 : 0.2 : 0.2 : 30$.

Рассчитанные количества NaOH и темплата растворяли в дистиллированной воде при осторожном нагревании и перемешивании,

добавляли рассчитанное количество ТАС и гомогенизировали смесь перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе. Полученный гель переносили в тефлоновый стаканчик, помещали в стальной герметичный автоклав и оставляли его при комнатной температуре на сутки для протекания процесса старения геля. Затем автоклав выдерживали в сушильном шкафу при $140^\circ C$ в течение суток. Продукт, полученный при ГТС, промывали до нейтральной реакции промывных вод, сушили при $110^\circ C$ и удаляли темплат прокаливанием образца в течение 6 ч при $560^\circ C$. Для перевода образца в активную H-форму проводили реакцию ионного обмена Na^+ , содержащегося в порах образца, на H^+ обработкой 2 М раствором NH_4Cl в течение 6 ч при $90^\circ C$. Затем образец фильтровывали, промывали, сушили и прокаливали при $560^\circ C$.

Приготовление оксидованадиевых катализаторов. Оксид ванадия наносили на H-форму Ti-MCM-41 методом разложения на поверхности металлоорганических комплексов ванадила в водной и неводной среде.

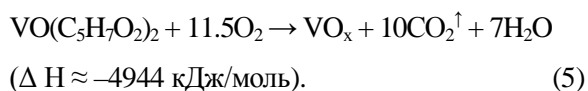
V_2O_5 мало растворим в воде и органических растворителях, потому общим способом приготовления оксидных нанесенных ванадиевых катализаторов является пропитка носителя водным раствором метаванадата аммония в щавелевой кислоте. Полученный глубоководный раствор содержит комплекс $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$, который обычно называют ванадийоксалатным комплексом. В свободном состоянии он имеет размеры $\sim 0.8 \times 0.5$ нм [16]. Рассчитанное количество NH_4VO_3 для нанесения от 5 до 25 мас. % V_2O_5 добавляли в раствор щавелевой кислоты, учитывая влагоемкость носителя. Мольное соотношение $NH_4VO_3/H_2C_2O_4$ было равно 1/2 или выше, чтобы гарантировать полное растворение NH_4VO_3 . Пропитанные образцы были высушены при комнатной температуре, 3 ч при $100^\circ C$, и прокалены на воздухе при $500^\circ C$ в течение 6 ч. Реакция разложения комплекса в воздушной атмосфере:



$$(\Delta H \approx -336 \text{ кДж/моль}). \quad (4)$$

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

Другим способом нанесения оксида ванадия была пропитка раствором ацетил-ацетоната ванадила – $\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$ или сокращенно $\text{VO}(\text{acac})_2$, в апротонном растворителе – ацетонитриле. $\text{VO}(\text{acac})_2$ – внутри-комплексное хелатное соединение, имеющее в свободном состоянии размеры $\sim 1.0 \times 0.8$ нм. [18]. Разложение этого комплекса в воздушной среде может привести к образованию на поверхности носителей V_2O_5 , V_2O_4 и/или связанных ванадильных групп VO_x :



Образцы готовили из расчета 2–30 мас. % нанесения групп VO . Они были высушены и прокалены как и при реализации первого способа. Полученные катализаторы обозначали как x % $\text{VO}_x/\text{H-Ti-MCM-41}$.

Физико-химические характеристики.

Количество TiO_2 и ванадия в синтезированных материалах определяли рентгенофлуоресцентным спектрометрическим анализом (РФСА) на энергодисперсном рентгенофлуоресцентном спектрометре «ElvaX 2.7». Для калибровки прибора использовали навески чистых оксидов элементов.

Микрофотографии Ti-MCM-41 получали методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе 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.

Спектры диффузного отражения (ДО) образцов в УФ и видимой области (20–800 нм) снимали с помощью спектро-фотометра Specord M-40 (Carl Zeiss, Jena, Germany) без предварительной вакуумной обработки.

Диффрактограммы рентгенофазового анализа исследуемых образцов регистрировали на диффрактометре 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.

Изотермы адсорбции азота были получены на приборе ASAP 2405 N Micromeritics по стандартной процедуре после вакуумной

обработки при 623 К. Изотермы использовались для традиционного анализа. Он включал определение величин удельных поверхностей BET (S_{BET}) в обычно используемой области $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$. Распределение пор по размерам рассчитывалось методом теории нелокального функционала плотности NLDFT [19] (D_{DFT}), а объем микропор (V_{mic}) – t -методом [20]. 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 He до полного насыщения поверхности и удаления продувкой в He физически адсорбированного NH_3 . Скорость повышения температуры при ТПД составляла 8 град/мин. Подробно методика измерений изложена в работе [21].

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов был проведен после пропитки навесок H-Ti-MCM-41 растворами NH_4VO_3 в концентрированном водном растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или растворе $\text{VO}(\text{acac})_2$ в CH_3CN и перед измерениями высушенными досуха при 20–100 °С. Его проводили на серийном дериватографе Q-1500D (МОМ Будапешт) в интервале температур 20–650 °С с использованием керамических тиглей. В качестве стандарта применяли Al_2O_3 . Скорость нагрева составляла 10 °/мин.

ИК-спектры отражения синтезированных систем в области 4000–400 cm^{-1} записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer.

Определение каталитической активности.

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 при проведении процесса ДГ содержала 7 об. % C_3H_8 в Ar или 7 об. % C_3H_8 и 3.5 об. % O_2 в He при ОДГ пропана. Время контакта смесей с катализатором поддерживали на уровне 2.5 с. После проведения реакции при 300 °С в течение 2 ч, температуру реактора повышали на 25 °

каждые 30 мин до 675 °С. Анализ продуктов реакции проводили на двух хроматографических колонках, наполненных силикагелем и молекулярными ситами, с помощью пламенно-ионизационного детектора и катарометра. Каталитические характеристики рассчитывали 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 окисления – S_{COx} (CO и CO_2) и выхода пропилена – $Y_{C_3H_6}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстура мезопористых молекулярных сит MCM-41 характеризуется регулярной гексагональной упаковкой цилиндрических пор калиброванного размера, разделенных тонкой аморфной стенкой [22]. Установлено, что, как и у мезопористых кристаллических силикатов (например, у цеолита TS-1 [23]), активными каталитическими центрами у Ti-MCM-41 являются тетракоординированные ионы титана, которые изоструктурно замещают кремний в матрице SiO_2 [23, 24] и проявляют высокую селективность в процессах окисления органических соединений. Однако из-за различия ионных радиусов Ti^{4+} (0.64 Å) и Si^{4+} (0.39 Å) [25] ввести более 1–2.5 % титана в упорядоченную структуру титаносиликатов без ее разрушения не удается [26, 27]. Показано [23, 24, 26, 27], что внедрение Ti в тетра-

эдрической координации в структуру MCM-41 или TS-1 происходит наиболее полно, если при ГТС использовать в качестве источников алкоксиды Ti и Si (например, $Si(OC_2H_5)_4$ и $Ti(OC_2H_5)_4$). Но так как гидролиз соединений титана происходит намного быстрее, то для предотвращения образования связей Ti–O–Ti при конденсации групп Ti–OH и для обеспечения возможности включения титана в структуру силикатных образцов такой синтез необходимо строго контролировать, что делается добавлением в реакционную смесь комплексообразователей, со-растворителей или со-суфрактантов. Избыточный, не внедренный Ti образует фазу октаэдрически координированного TiO_2 [23, 24, 26, 27].

Для упрощения метода ГТС Ti-MCM-41 в работе в качестве единственного источника титана и кремния был использован аморфный высокодисперсный смешанный оксид титана и кремния – пирогенный титаноаэросил – ТАС, получаемый в Украине в заводских условиях. Он уже содержал структурные единицы со связями Ti–O–Si и только тетраэдрически координированные ионы титана(IV) [28, 29]. Как показали измерения методом РФСА, количество ионов Ti в нем составляло 1.4 мас. %, что соответствует содержанию ~ 2.5 мас. % TiO_2 .

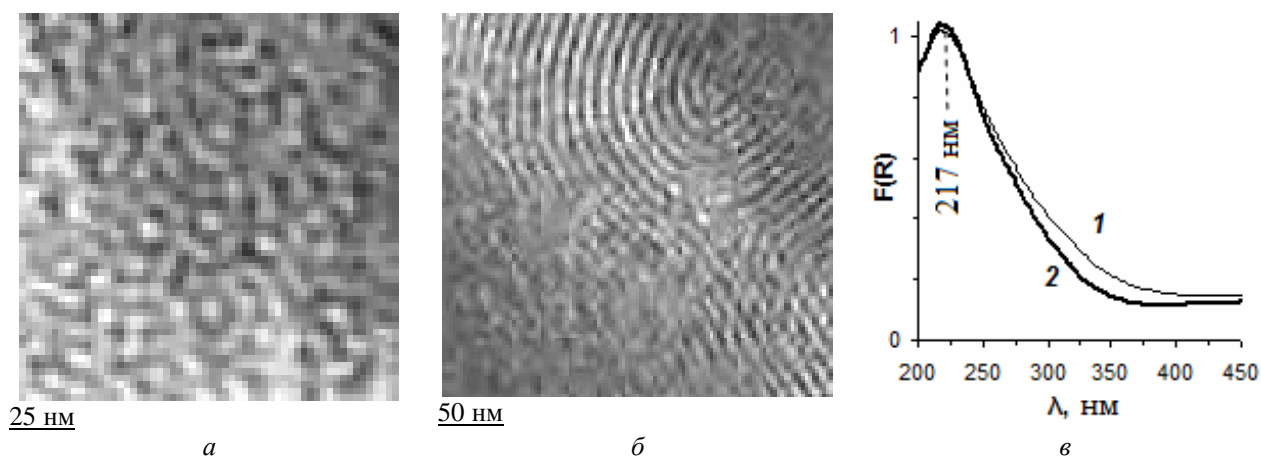


Рис. 1. Микрофотографии ТЭМ светлопольного изображения синтезированного Ti-MCM-41 при разных ракурсах и увеличении (*а*, *б*) и сравнение УФ-ДО спектров (*в*) ТАС – 1 и Ti-MCM-41 – 2

Как можно видеть на микрофотографиях, синтезированная силикатная система имеет гексагональную упаковку (рис. 1 *а*) унифицированных цилиндрических пор (рис. 1 *б*). Ее

УФ-ДО спектр (рис. 1 *в*) практически совпадает со спектром исходного титаноаэросила, который характеризуются интенсивной узкой полосой поглощения, определяемой переносом

заряда лигандов на незаполненную орбиталь металлического иона (ПЗЛМ) с максимумом при 217 нм. Согласно [23, 24, 26, 27], ПЗЛМ с максимумом при 210–225 нм относится к переносу заряда от лигандов O^{2-} к изолированным ионам Ti^{4+} , находящимся в тетраэдрическом координационном окружении в структуре титаносиликата. У полученного образца полоса ПЗЛМ более узкая и ее максимум немного смещается до 215 нм. Это может указывать на полный перенос ионов Ti^{4+} , содержащихся в ТАС, в синтезированную пористую систему и сохранение или увеличение степени их изолированности в матрице кремнезема.

На диффрактограмме образца после удаления темплата в области малых углов (рис. 2 а) имеется интенсивный пик с индексом межплоскостных расстояний (hkl) – (100) и четыре более слабых пика (110), (200), (210) и

(300). Эти рефлексы характеризуют мезоструктурированные материалы с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор, типичной для Ti-MCM-41 [24, 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 a_0 , равного сумме диаметра мезофазы (D_M) и толщины стенки мезофазы (h_w): $a_0 = D_M + h_w$. Для двухмерной гексагональной (сотовой) упаковки мезопор a_0 можно определить из рентгенографических данных и должно наблюдаться равенство соотношений: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} = 2d_{110} = 4d_{200}/\sqrt{3} = 2d_{210}\sqrt{7}/\sqrt{3}$ [30]. Расчет показал, что величина a_0 постоянна и равна 4.77 нм.

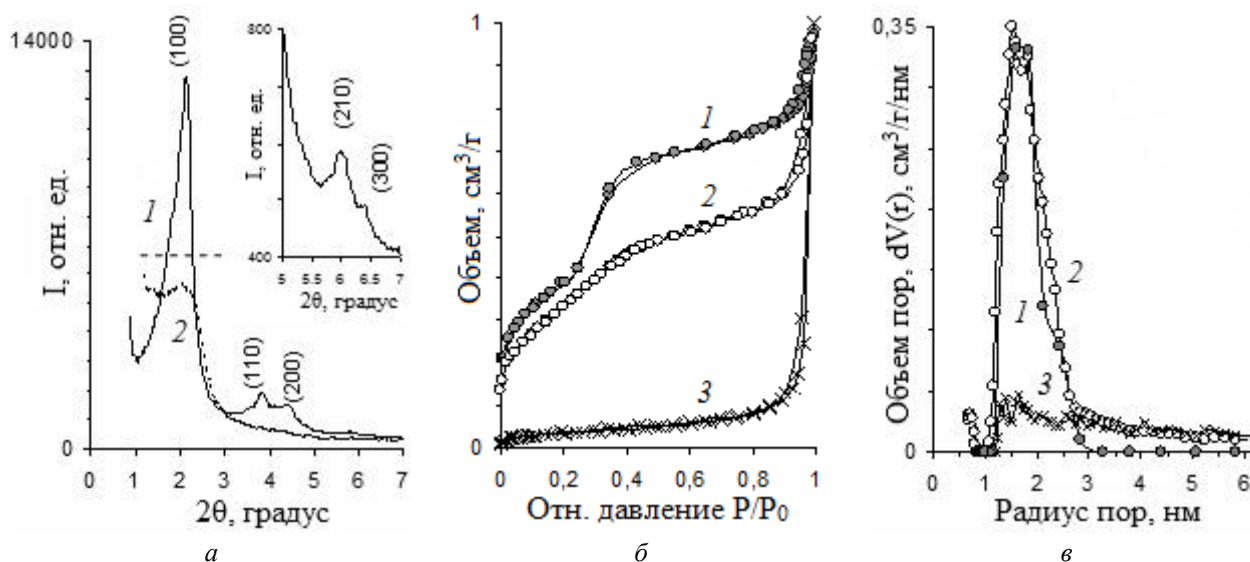


Рис. 2. Малоугловая диффрактограмма (а), вид изотерм адсорбции азота (б) и распределение объема пор по размерам (в) для Ti-MCM-41 – 1, H-Ti-MCM-41 – 2 и ТАС – 3

Согласно [24], пик (100) у Ti-MCM-41 должен иметь ширину на полувысоте ($w_{h/2}$) в диапазоне $(0.4-0.7)^\circ$. Линия, проведенная на рис. 2 а по середине высоты пика (100), показывает, что $w_{h/2} = 2.3-1.72 = 0.58^\circ$. В области больших углов у синтезированного титаносиликата наблюдается аморфное гало (не показано), характерное для некристаллических систем, в том числе и для Ti-MCM-41.

В отличие от изотермы ТАС (III типа), типичной для непористых твердых тел, запол-

нение поверхности которых происходит при более высоких значениях P/P_0 [31] (рис. 2 б), изотерма синтезированного Ti-MCM-41 – IV типа. Она характерна для мезопористых объектов и свидетельствует о наличии пор с размерами в диапазоне 2–50 нм, которые заполняются по механизму капиллярной конденсации. Точка острого перегиба при $P/P_0 > 0.3$ (между 0.35 и 0.40), характерная для капиллярной конденсации, и практическое отсутствие на изотерме обычного гистерезиса,

когда равновесная десорбционная ветвь изотермы располагается над равновесной адсорбционной, указывают на однородное распределение размера мезопор, типичное для MCM-41 [32]. Это подтверждается и результатом расчета распределения мезопор Ti-MCM-41 по размерам радиусов методом теории нелокального функционала плотности (NLDFT [19]), показанным на рис. 2 в, в то время как у TAC этим методом определяется отсутствие выраженной пористости.

В таблице 1 сравнены текстурные характеристики TAC, Ti-MCM-41 и его H-формы, полученные при анализе изотерм низкотемпературной адсорбции N_2 , результаты определения содержания титана в образцах методом РФСА и кислотности их поверхности методом ТПД аммиака. Как видно, РФСА не показывает изменений концентрации ионов титана у Ti-MCM-41, соответствующих 2.5 %-ному содержанию TiO_2 , ни в исходной ни в активированной H-форме, по сравнению с TAC. Удельная

поверхность по БЭТ и измеренный средний диаметр межчастичного пространства у TAC $\sim 170 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 50 \text{ нм}$, соответственно. У синтезированной из TAC мезопористой системы величина $S_{\text{БЭТ}}$ ($\sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$) и диаметр мезопор $D_{\text{ДФТ}}$ ($\sim 3.5 \text{ нм}$) соответствуют опубликованным в литературе значениям, характерным для Ti-MCM-41 [24]. При переводе Ti-MCM-41 в H-форму сглаживается перегиб на ее изотерме (рис. 2 б) и уменьшается величина удельной поверхности образца (табл. 1). Узкое NLDFT – распределение мезопор по размерам, характерное для Ti-MCM-41 (рис. 2 в), несколько расширяется и у H-Ti-MCM-41 проявляется небольшая текстурная микропористость, что можно объяснить, как и в работе [19], образованием маленьких трещин в стенах пор. Упорядоченность системы нарушается и четкость пика (100) на диффрактограмме H-Ti-MCM-41 искажается (рис. 2 а).

Таблица 1. Характеристики поверхности, структуры и кислотности титаносиликатов

Образец	% TiO_2 РФСА	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{Mes} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{Mic} , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ДФТ}}$, нм	$D_{\text{ср.}}$, нм	h_w , нм	ммоль $NH_3/\text{г}$
TAC	2.5	173	2.165				50.1		0.868
Ti-MCM-41	2.5	714	0.737	0.624	0	3.64	4.14	1.13	
H-TiMCM-41	2.5	564	0.746	0.610	0.008	3.41	5.41	1.36	0.740

По мнению авторов [24], низкая гидротермальная устойчивость Ti-MCM-41 связана с низкой стабильностью стенок мезопористых титаносиликатов, полученных по реакционному пути S^+T , при котором происходит образование заряженных групп SiO^- , не способных участвовать в образовании прочных связей $Si-O-Si$ или $Ti-O-Si$. Определение толщины стенок между мезопорами, как $h_w = \alpha_0 - D_{\text{ДФТ}}$ (табл. 1), показывает, что h_w Ti-MCM-41 при переводе в H-форму увеличивается от 1.13 до 1.36 нм, то есть остается в пределах 1–1.5 нм, характерных для структуры Ti-MCM-41 [24].

Кислотность системы H-Ti-MCM-41, оцененная по количеству хемосорбированного NH_3 , по сравнению с TAC, уменьшается (табл. 1), особенно если отнести ее к единице поверхности образцов, что приводит к получению величин $1.3 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $NH_3/\text{м}^2$, соответственно. Таким образом, кислотные центры у H-Ti-MCM-41 оказы-

ваются более изолированными. Отмечается [12], что изолированное положение активных каталитических центров является необходимым условием селективного получения пропилена при дегидрировании пропана. Но сила кислотных центров H-Ti-MCM-41, по сравнению с TAC, становится большей. Это видно из положения пиков десорбции аммиака на ТПД спектрах образцов (рис. 3). Как было установлено в предыдущем исследовании ТПД NH_3 с поверхности TAC, SiO_2 и TiO_2 [21], первый низкотемпературный пик можно отнести к десорбции NH_3 с Si-содержащих центров, а второй, высокотемпературный – к десорбции с сильнокислотных центров групп со связью $Ti-O-Si$.

Скорость выделения газа при ТПД в общем случае описывается уравнением [33]:

$$-\Delta\theta/\Delta T = (A/\beta) \theta^n \exp(-E_d/RT), \quad (6)$$

где θ – количество адсорбируемого вещества, оставшегося на поверхности при достижении

образцом температуры T ; $\Delta\theta$ – количество выделившегося вещества при увеличении температуры на ΔT ; A и E_d – предэкспоненциальный множитель и энергия активации десорбции; β – скорость повышения температуры; R – универсальная газовая постоянная; n – порядок реакции десорбции.

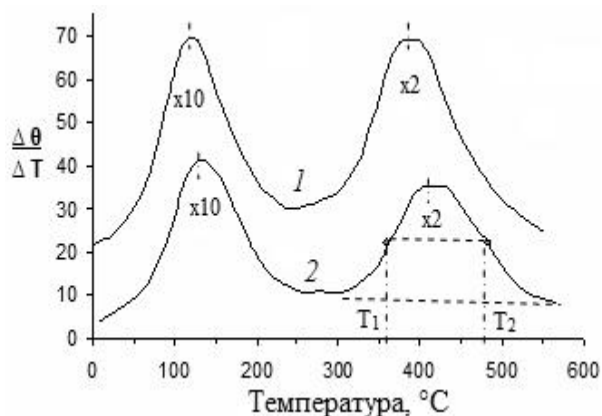


Рис. 3. Спектр ТПД NH_3 с поверхности: 1 – ТАС и 2 – Н-Тi-МСМ-41. Температура адсорбции 20°C . Скорость повышения температуры – $8^\circ/\text{мин}$

Максимальная скорость десорбции наблюдается при температуре максимума пика десорбции – T_m . Значение E_d определяет силу кислотных центров. Логарифмирование и преобразование уравнения (6) приводит к выражению:

$$E_d = [\ln(A/\beta) - \ln(-\Delta\theta/\Delta T) + n \ln \theta]RT_m = n \ln(\Delta T \theta / \Delta\theta \beta) RT_m \cong K T_m. \quad (7)$$

То есть, должна наблюдаться приближительная пропорциональность между величиной энергии активации десорбции вещества и положением T_m пика его десорбции на термодесорбционной кривой. Приравнявая величины скорости десорбции аммиака $\Delta\theta/\Delta T$ в точках, соответствующих температурам T_1 и T_2 , как это показано на рис. 3, из уравнения (6) можно вывести формулу расчета величины энергии активации десорбции вещества из одной кривой его ТПД:

$$E_d = n \ln(\theta_1/\theta_2) R T_1 T_2 / T_2 - T_1. \quad (8)$$

Принимая $n = 1$, расчет E_d NH_3 по формуле (8) для первого пика ТПД кривой ТАС дает значение ~ 28 кДж/моль, а для второго ~ 69 кДж/моль, а также ~ 35 и ~ 80 кДж/моль для пиков кривой ТПД аммиака с Н-Тi-МСМ-41.

Следует заметить, что последняя величина E_d совпадает по значению с энергией активации дегидрирования пропана (~ 80 кДж/моль) по классическому механизму передачи протона между поверхностными карбениум-ионами и реагирующими молекулами, характерного для низких температур реакции [34].

Анализ дериватограмм с расчетом потерь массы образцов при повышении температуры (рис. 4) позволяет отметить следующее. Оксалатный комплекс ванадила взаимодействует с функциональными группами поверхности Н-Тi-МСМ-41 с выделением одного из двух лигандов уже в процессе пропитки при комнатной температуре. Второй оксалатный лиганд выделяется в процессе нагрева и температура минимума ($T_{\text{мин}}$) на кривой его DTG при 270°C точно совпадает с положением единственного экзотермического максимума на кривой DTA и с положением $T_{\text{мин}}$ на DTG первой стадии разложения чистого ванадийоксалатного комплекса, относящейся к выделению из него первой молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Нечетко выраженные стадии потери веса образцами до 200°C относятся к удалению форм щавелевой кислоты, не связанной в комплекс. Такой механизм замены лиганда типичен для нанесения оксалатного комплекса ванадила из кислых растворов и приводит к получению ковалентно связанного с поверхностью носителя оксида ванадия [16]. Чистый комплекс $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ разлагается в одну стадию, выделяя оба больших лиганда, затем происходит экзотермическое доокисление образованного оксида ванадия. Нанесение этого комплекса на Н-Тi-МСМ-41 вызывает его деструкцию при более низкой температуре. Количественный анализ полученных данных свидетельствует о том, что взаимодействие $\text{VO}(\text{асас})_2$ с поверхностью Н-Тi-МСМ-41 происходит главным образом путем образования водородных связей [18, 35].

Из сравнения FTIR спектров Н-Тi-МСМ-41 и различных образцов $x\% \text{V}_x\text{O}_y/\text{H-Ti-MCM-41}$ (рис. 5 а) видно, что при увеличении количества нанесенной активной фазы происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1630 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям адсорбированной воды, и полос в диапазоне частот $4000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, которые приписываются симметрическим и асимметричным валентным колебаниям молекул воды, связанной с

поверхностью (3400 см^{-1}) и колебаниям различных силанольных групп SiOH (изолированных – при 3745 см^{-1} , внутренних – при 3650 см^{-1} или соединенных водородными связями – при 3540 см^{-1}). Как предполагается в

работах [18, 35], это объясняется тем, что независимо от метода нанесения оксида ванадия, происходит постепенное расходование гидроксильных групп на формирование связей носитель–O– VO_x .

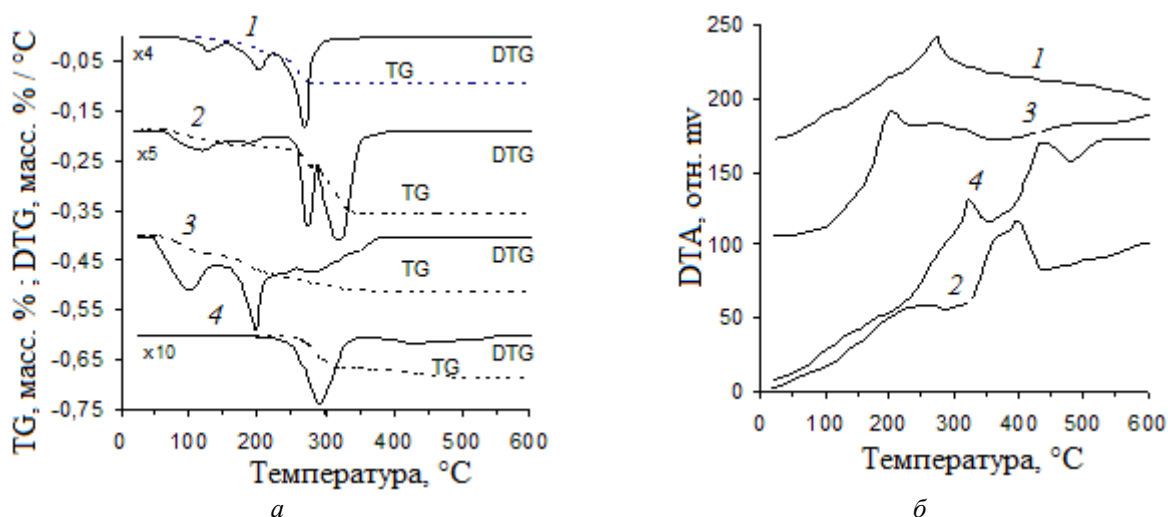


Рис. 4. Дериватограммы дифференциального термогравиметрического анализа TG и DTG (а) и DTA (б). 1 – 20 % $V_2O_5/H\text{-Ti-MCM-41}$; 2 – $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$; 3 – 5 % $VO_x/H\text{-Ti-MCM-41}$; 4 – $VO(C_3H_7O_2)_2$

Особенностью этих спектров является небольшое увеличение поглощения в области $520\text{--}770\text{ см}^{-1}$ при нанесении VO_x до 30 масс. % или V_2O_5 до 25 мас. % и проявление в спектре образца 25 % $V_2O_5/H\text{-Ti-MCM-41}$ полосы поглощения при $\sim 550\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать об увеличении степени кристалличности исходного $H\text{-Ti-MCM-41}$ [36]. Известно [37, 38], что полосы поглощения между 520 и 670 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей $V\text{--}O\text{--}V$, при $670\text{--}770$ и 830 см^{-1} – к валентным колебаниям этих связей. По аналогии с выводами, сделанными в работе [37], можно заключить, что небольшое увеличение поглощения $V\text{--}O\text{--}V$ в диапазоне $550\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (рис. 5 а) свидетельствует об увеличении степени агрегации и уменьшении дисперсности V_2O_5 при увеличении количества оксида ванадия, наносимого на $H\text{-Ti-MCM-41}$. При этом также проявляется слабая полоса поглощения при 3660 см^{-1} , относящаяся к поверхностным группам $V\text{--}OH$ [18, 37].

Такой же вывод можно сделать из сравнения УФ-ДО спектров образцов, приведенных на рис. 5 б. Отнесение

максимумов положения полос поглощения, возникающих при переносе заряда лигандов на металл (ПЗЛМ), как и в работах [14, 15], позволяет отметить в оксиде ванадия, нанесенном на поверхность $H\text{-Ti-MCM-41}$: 1) присутствие V^{5+} центров в изолированных тетраэдрах (ПЗЛМ при $250\text{--}300\text{ нм}$), при этом максимум полосы смещается от 250 до 270 нм при росте содержания ванадия; 2) увеличение при росте содержания ванадия и 30% VO_x полосы поглощения между $300\text{--}400\text{ нм}$, относящейся к $V\text{--}O\text{--}V$ группам; 3) наличие слабого плеча в области 480 нм , характерного для полосы поглощения кристаллитов V_2O_5 . Видно также, что при повышении количества наносимого оксида возрастает полоса переноса заряда при $380\text{--}390\text{ нм}$ от лиганда – H_2O на металл – тетраэдрически координированный V^{5+} с образованием псевдооктаэдрически координированных ионов V^{5+} с молекулами воды [14, 15]. Интенсивность этой полосы повышается и при приготовлении катализаторов методом пропитки раствором $VO(acac)_2$ в CH_3CN , так как поверхность $H\text{-Ti-MCM-41}$ предварительно не дегидратировали.

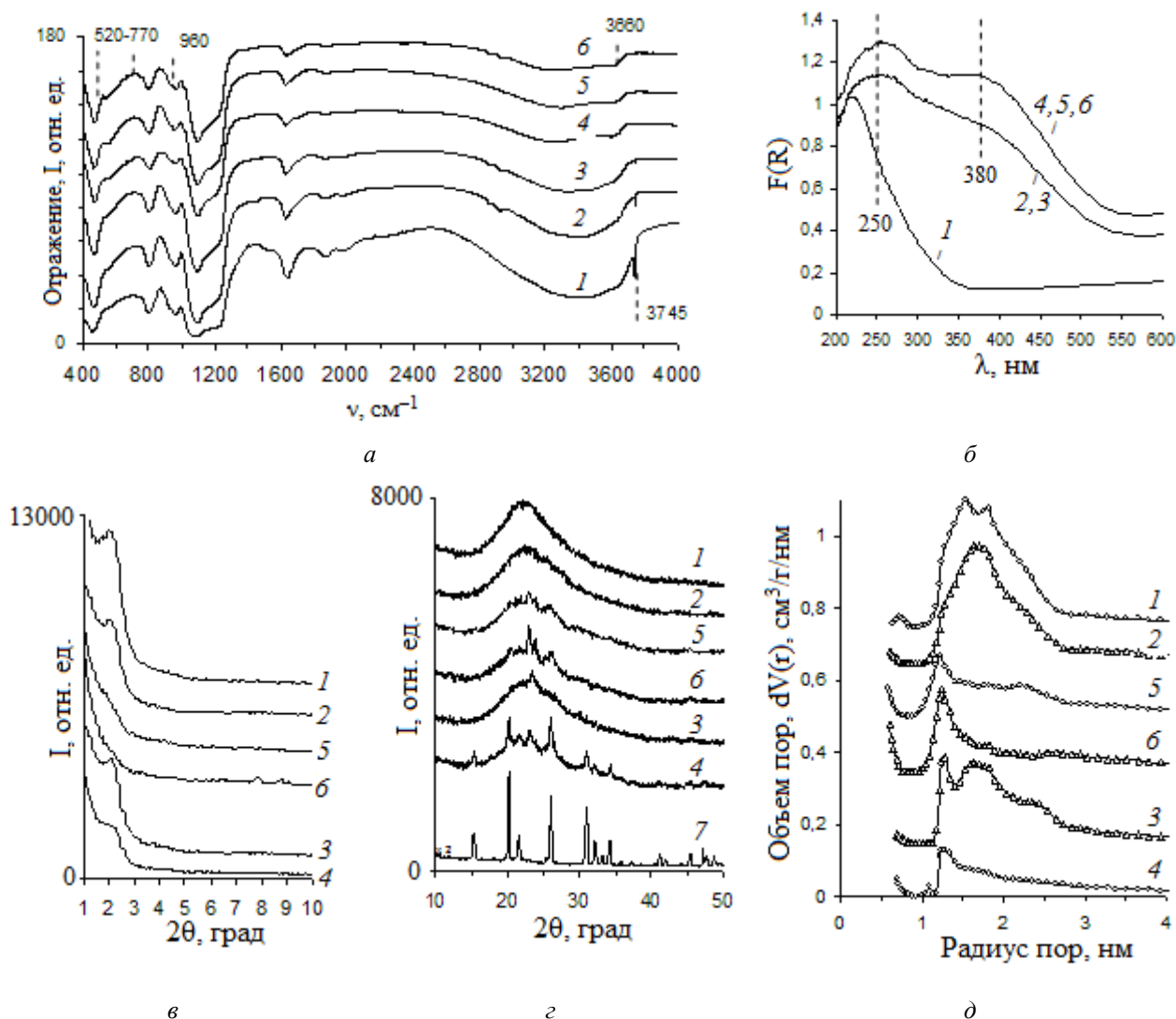


Рис. 5. Спектры FTIR (а), УФ-ДО (б), диффрактограммы (в, г) и расчет распределения пор методом NLDFT (д) H-Ti-MCM-41 – 1 и образцов с нанесением на него 5 % V₂O₅ – 2; 5 % VO_x – 3; 30 % VO_x – 4; 20 % V₂O₅ – 5; 25 % V₂O₅ – 6; диффрактограмма V₂O₅ – 7

Нанесение возрастающего количества V_xO_y на гидротермально нестабильную систему H-Ti-MCM-41 приводит к еще более значительному уменьшению малоуглового рефлекса (100) на диффрактограмме образцов (рис. 5 в), характеризующего упорядоченность мезопористой структуры. В области больших углов на аморфном гало проявляются рефлексы кристаллической фазы V₂O₅ и при содержании 20–25 % V₂O₅ и 5–30 % VO_x при 2θ ~ 23–24 ° (рис. 5 г) проявляются рефлексы, которые из анализа данных литературы можно отнести к образованию двумерной гидратированной слоистой структуры (V₂O₅·nH₂O) [39].

Расчет распределения пор по размерам по программе NLDFT-silica из адсорбционных

ветвей изотерм образцов (рис. 5 д) показал, что при нанесении оксида ванадия исходная небольшая текстурная микропористость H-Ti-MCM-41 увеличивается и растет объем пор с радиусом ~ 0.7 нм. Эти данные подтверждаются и результатами измерения объема микропор V_{Мис} по анализу *t*-графиков образцов, приведенных в таблице 2. V_{Мис} и его отношение к объему мезопор V_{Мис}/V_{ДФТ} растет при увеличении количества нанесенного оксида ванадия. Общая кислотность поверхности систем при этом также повышается. Как видно (табл. 2), при нанесении 15 % V₂O₅ и 5 % VO_x диаметр мезопор H-Ti-MCM-41 уменьшается от ~ 3.4 до 2.5 нм.

Таблица 2. Структурно-адсорбционные и кислотные характеристики $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$

Образец	РФСА, %		$S_{ВЕТ}$, м ² /г	V_{DFT} , см ³ /г	V_{Mie} , см ³ /г	$V_{Mie}/$ V_{DFT}	D_{DFT} нм	A , ммоль NH ₃ /г	$A/$ V_{DFT}
	V	TiO ₂							
H-Ti-MCM-41		2.5	564	0.610	0.008	0.013	3.41	0.740	27.17
5 % V ₂ O ₅ /HTiMCM-41	2.5	2.4	518	0.567	0.012	0.021	3.41	0.767	30.03
10 % V ₂ O ₅ /HTiMCM-41	5.2	2.2	388	0.478	0.025	0.052	3.41	0.927	43.44
15 % V ₂ O ₅ /HTiMCM-41	7.3	2.1	374	0.463	0.033	0.071	2.50	1.111	53.75
20 % V ₂ O ₅ /HTiMCM-41	9.3	2.0	348	0.397	0.045	0.113	2.50	1.233	69.57
25 % V ₂ O ₅ /HTiMCM-41	11.0	1.9	323	0.269	0.091	0.338	2.50	1.400	116.6
2 % VO _x /HTiMCM-41	1.5	2.5	515	0.516	0.010	0.019	3.41	0.816	35.42
5 % VO _x /HTiMCM-41	3.5	2.3	392	0.383	0.023	0.061	2.58	0.918	52.91
15 % VO _x /HTiMCM-41	9.9	2.1	320	0.340	0.029	0.085	2.58	1.244	81.95
30 % VO _x /HTiMCM-41	17.6	1.8	233	0.251	0.036	0.143	2.58	1.636	146.0

Система однородных пор мезопористого диоксида кремния и цеолитов может использоваться в качестве твердофазных нанореакторов для синтеза упорядоченных массивов одномерных наноструктур соединений переходных металлов. При этом реакционная зона, ограниченная стенками пор, создает условия для синтеза нанофаз [40, 41]. Пирогенный SiO₂ и, соответственно, пирогенный TiO₂-SiO₂ являются гидрофильными материалами [42, 43]. В процессе нанесения металлоорганических комплексов ванадила на поверхность H-Ti-MCM-41, полученного из ТАС, выделяется вода. Процесс гидратации оксида ванадия, нанесенного на SiO₂, был описан в [44]. При гидратации группы ванадия должны пройти ряд последовательных стадий – гидролиз связей V–O–Si, формирование олигомеров, формирование цепи полимеров, формирование двумерных полимеров и, наконец, образование двумерной слоистой структуры (V₂O₅·nH₂O) [44].

Известно [45], что структуры V₂O₅·nH₂O имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости и обладают молекулярно-ситовыми и каталитическими свойствами. Знание молекулярной структуры гидратированных нанесенных оксидных ванадиевых катализаторов необходимо для лучшего понимания их каталитического действия, особенно в реакциях, происходящих с образованием H₂O, или механизм которых может определяться высокой подвижностью протона по сетке водородных связей из молекул воды, таких например, как в процессах ОДГ и ДГ пропана. Квантовохимическим расчетом, например [46], показано, что образование активных центров пероксида

ванадия в присутствии H₂O и O₂ значительно снижает энергетический барьер активации дегидрирования пропана.

Из рис. 6 а, б видно, что при ОДГ пропана после снижения почти 100 %-ной начальной селективности по пропилену, в следовых количествах образующегося при низких температурах реакции, устанавливается $S_{C_3H_6}$ практически постоянный 80 %-ный уровень. При этом S_{CO_x} , в зависимости от количества нанесенного оксида, проходит через разной высоты максимум.

В работе [47] было показано, что это связано с происходящим восстановлением оксида ванадия в процессе реакции при деструктивной адсорбции пропилена на его окисленной поверхности с образованием CO_x. На восстановленной поверхности C₃H₆ адсорбируется преимущественно обратимо, и $S_{C_3H_6}$ повышается. При температурах 650–675 °С выход C₃H₆ при ОДГ достигает своего максимального значения ~ 50 мол. %, а селективность его образования начинает снижаться. При неокислительном ДГ пропана (рис. 6 в, г) $S_{C_3H_6}$ практически во всем диапазоне изменения температуры процесса остается на высоком и почти постоянном уровне, близким к 95 мол. %. Максимум $Y_{C_3H_6}$ также достигается при высоких температурах и составляет ~ на 20 % больше, чем в процессе ОДГ. Интересно, что на 20 % V₂O₅/H-Ti-MCM-41 и 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41, как при ОДГ, так и при ДГ пропана $Y_{C_3H_6}$ получается почти равным.

Сопоставление среднего выхода пропилена, полученного при температурах реакции 650–675 °С на образцах с содержанием

нанесенного оксида ванадия, приведенном в табл. 2 с величиной объема их мезопор – V_{DFT} и его соотношением с измеренной кислотностью поверхности систем – A/V_{DFT} (рис. 7 а, б и

7 в, г), показывает, что максимальный выход пропилена приходится на определенный, оптимальный диапазон изменения этих величин.

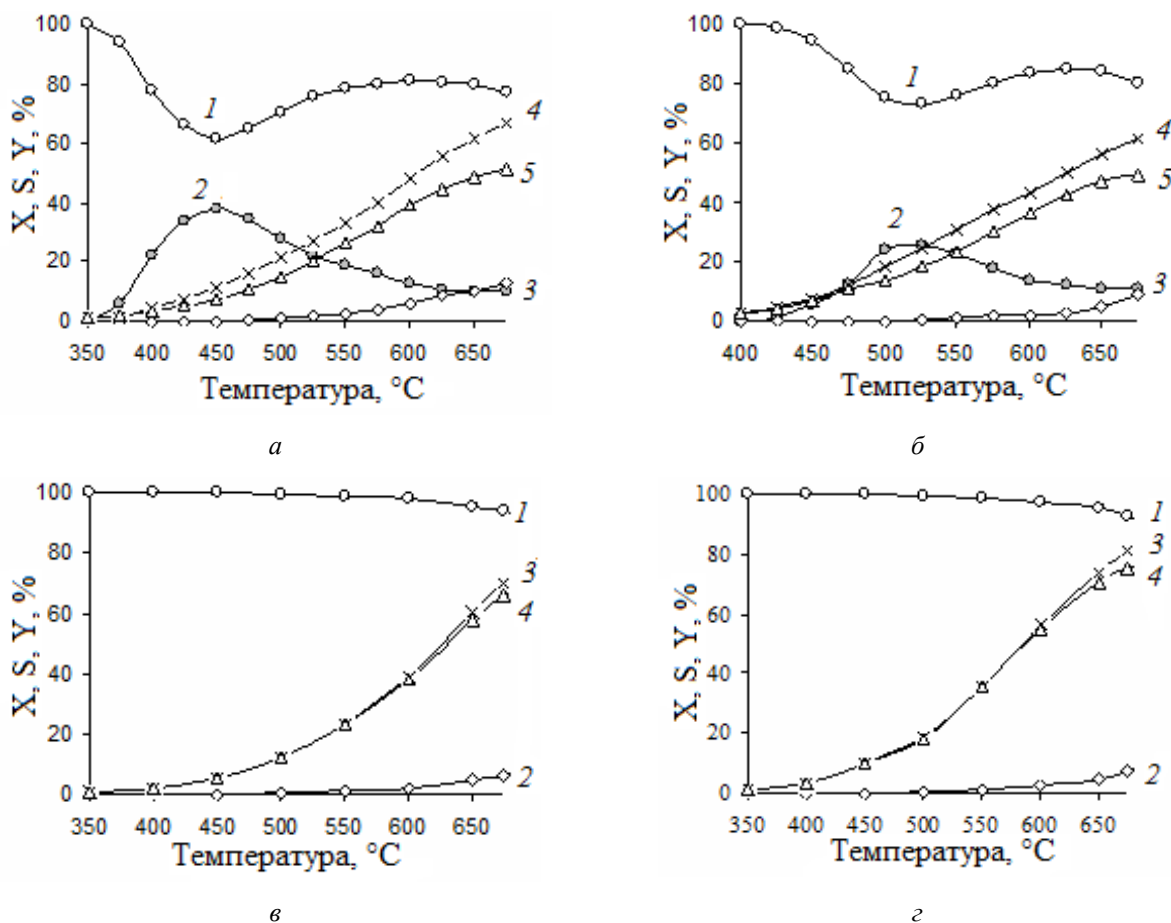


Рис. 6. Каталитические характеристики ОДГ пропана на 20 % V₂O₅/H-Ti-MCM-41 – а и 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 – б (1 – S_{C₃H₆}; 2 – S_{CO_x}; 3 – S_{C_xH_x}; 4 – X_{C₃H₈}; 5 – Y_{C₃H₆}. Смесь – 7 об. % C₃H₈, 3.5 об. % O₂ в He) и каталитические характеристики ДГ пропана на 5 % V₂O₅/H-Ti-MCM-41 – в и 5 % VO_x/H-Ti-MCM-41 – г (1 – S_{C₃H₆}, 2 – S_{CO_x}; 3 – X_{C₃H₈}; 4 – Y_{C₃H₆}. Смесь – 7 об. % C₃H₈ в Ar). Время контакта 2.5 с, скорость потока 30 мл/мин

Необходимость наличия у нанесенных катализаторов изолированных и умеренно кислых активных центров для получения большего выхода пропилена в процессах ДГ и ОДГ пропана показана в ряде работ, например [48–50]. Наиболее сильные кислотные центры способствуют деструкции молекул, а умеренно кислые центры вызывают дегидрирование пропана [48, 49]. Катализатор также, вероятно, участвует в зарождении пропильных радикалов на поверхности катализатора и общий механизм реакции складывается из гетерогенных, гетерогенно-гомогенных и гомогенных стадий [49, 50]

Относительно влияния размера пор силикатного носителя на протекание реакции дегидрирования пропана на оксиде ванадия получены противоречивые данные. Например, в работе [15] составы, образуемые нанесением ~ 4 мас. % V на мезопористые силикаты MCF, SBA-15 и MCM-41 имели диаметр пор ~ 20, 6.5 и 2.5 нм, соответственно. В процессе ОДГ на смеси соотношения C₃H₈ : O₂ : He = 1 : 1 : 8 и при отношении навески катализатора к скорости потока смеси $W/F = 1$ (г_{кат-ра}·с/мл) более высокий выход C₃H₆ (27.8 %) при 550 °C был получен на системе V/MCF. В работе [16] катализаторы примерно того же состава и

структуры испытаны в более разбавленной смеси с соотношением $C_3H_8 : O_2 : He = 5 : 5 : 95$ при меньшем времени контакта, соответству-

ющим отношению $W/F = 0.1$ ($\Gamma_{кат-ра} \cdot c/мл$), при этом большую величину $Y_{C_3H_6}$ (19 % при $600^\circ C$) показал образец $V/MCM-41$.

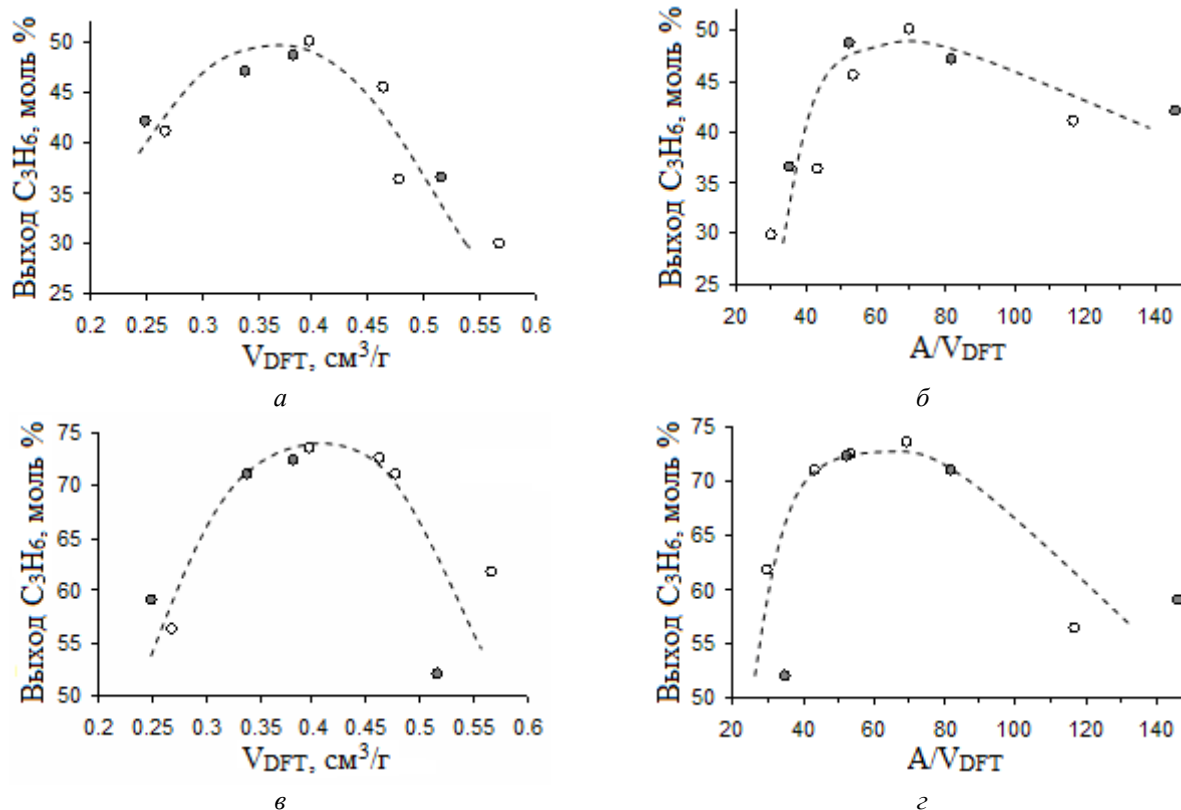


Рис. 7. Зависимость выхода пропилена при средней температуре $650-675^\circ C$ в процессе ОДГ – а, б и ДГ пропана – в, г на $x\% V_2O_5/H-Ti-MCM-41$ – точки (○) и $x\% VO_x/H-Ti-MCM-41$ – точки (●) от величины объема мезопор катализаторов – а, в и от отношения кислотности их поверхности к объему мезопор – б, г

Основываясь на этих данных, можно предположить, что для эффективной работы катализатора в процессе дегидрирования пропана необходимо обеспечить также оптимальное число активных взаимодействий пропана и образуемого пропилена с активными каталитическими центрами на поверхности стенок мезопор, вызывающими активацию молекул с продолжением реакции на поверхности и в объеме пор. Этому способствует определенный, зависящий от состава смеси, времени ее контакта, концентрации и силы активных центров оптимального размера и объема пор носителя. Полученные экстремальные зависимости выхода пропилена от величины объема мезопор катализаторов $V_xO_y/H-Ti-MCM-41$ и от его соотношения с кислотностью активных центров на поверхности образцов (рис. 7) подтверждают такое предположение. Для более

точного суждения о молекулярной структуре активных центров нанесенного оксида ванадия, как отмечают и авторы [44], необходима более полная их характеристика с использованием многих спектроскопических современных методов исследования.

ВЫВОДЫ

Гидротермальный щелочной темплатный синтез мезопористого титаносиликата $Ti-MCM-41$ можно упростить синтезом на основе титаноаэросила (ТАС), уже содержащего в своем составе активные центры ионов титана в тетраэдрической координации. При этом состояние ионов Ti и их концентрация сохраняется в образованной мезопористой структуре. В отличие от ТАС, $H-Ti-MCM-41$ содержит более изолированные и более сильные кислотные центры. Нанесение активной фазы V_xO_y на поверхность

H-Ti-MCM-41 из водного раствора ванадий-оксалатного комплекса или $\text{VO}(\text{асас})_2$ в органическом растворителе снижает гидролитическую стабильность его структуры, уменьшает диаметр мезопор и приводит к появлению у образцов небольшой структурной микропористости. Каталитические испытания в процессах дегидрирования пропана в пропилен как в отсутствие, так и в присутствии кислорода в реакционной смеси пропан – инертный газ показывают, что при приведенных условиях реакции на образцах, полученных нанесением оксида ванадия из $\text{VO}(\text{асас})_2$, высокий выход пропилена достигается при меньшем содержании ванадия. Результаты, полученные методами РФА, ИК и УФ-ДО спектроскопии, позволяют предположить, что при нанесении оксида ванадия на поверхности мезопор H-Ti-MCM-41 могут образоваться соединения, подобные слоистой структуре ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), при этом твердофазным нанореактором для синтеза может служить система однородных пор образца. Максимальный выход пропилена в ~ 50 мол. % при окислительном дегидрировании и ~ в 70 мол. % при бескислородном дегидрировании пропана достигается при 650–675 °С.

Зависимость выхода C_3H_6 от объема пор нанесенных катализаторов, а также его зависимость от соотношения химической активности их каталитических центров, оцененной по кислотности поверхности образцов носит экстремальный характер. При этом максимальный выход пропилена приходится на определенный, оптимальный диапазон изменения этих величин, что при протекании реакции дегидрирования пропана по гетерогенно-гомогенному механизму может свидетельствовать о необходимости оптимальной частоты взаимодействия пропана и пропилена с активными каталитическими центрами на поверхности стенок мезопор. Следует также подчеркнуть, что применение мезопористой системы Ti-MCM-41 в качестве носителя оксидованадиевого катализатора позволяет значительно увеличить выход пропилена в процессах дегидрирования пропана по сравнению с данными, известными из литературы для систем $\text{V}_x\text{O}_y/\text{MCM-41}$. Это может быть связано с дополнительной активацией пропана на активных центрах тетраэдрически координированных ионов титана, внедренных в структуру стенок пор.

Дегідування пропану на $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H-Ti-MCM-41}$

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*

Дегідування пропану в пропілен як за відсутності, так і в присутності кисню в реакційній суміші пропан-інертний газ досліджено на оксиді ванадію, нанесеному на мезопоруватий титаносилікат H-Ti-MCM-41, який отримано гідротермальним синтезом з титаноаеросилу. Показано, що при збільшенні кількості V_xO_y від 5 до 30 мас. %, який наноситься розкладанням оксалатного або ацетилацетонатного комплексів ванадилу, впорядкованість системи H-Ti-MCM-41 порушується, зменшується величина її поверхні, діаметр і об'єм мезопор. Максимальний вихід пропілену досягається при 650–675 °С і виявляється на 20 % більшим при дегідуванні пропану за відсутності кисню. Він екстремально залежить від сформованого об'єму пор, від його співвідношення з кислотністю активних центрів поверхні і припадає на певний, оптимальний діапазон зміни цих величин.

Ключові слова: MCM-41, ванадій, титан, дегідування, пропан, пропілен

Propane dehydrogenation on $V_xO_y/H\text{-Ti-MCM-41}$

A.V. Redkina, N.D. Konovalova, 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*

Dehydrogenation of propane to propylene in absence and in presence of oxygen in the reaction mixture of propane-inert gas has been investigated on vanadium oxide supported on mesoporous H-Ti-MCM-41 titanosilicate prepared by hydrothermal synthesis from titanooerosil. It has been shown that at increase of the amount of V_xO_y from 5 to 30 wt. %, supported by decomposition of vanadyl oxalate or acetylacetonate complexes, the orderliness of system H-Ti-MCM-41 is broken, the size of its surface, diameter and volume of mesopores are decreased. The maximum yield of propylene is reached at 650–675 °C. It is obtained on 20 % greater for dehydrogenation of propane in the absence of oxygen. It is dependent extremally on the formed volume of pores, on its relationship with the acidity of active surface sites and it is accounted for the certain optimum range of variation of these values.

Keywords: MCM-41, vanadium, titanium, dehydrogenation, propane, propylene

ЛИТЕРАТУРА

1. Макарян И.А., Савченко В.И. На пути разработки альтернативной энергосберегающей технологии целевого получения пропилена // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 10. – С. 99–121.
2. Брагинский О.Б. Мирская нефтехимическая промышленность. – Москва: Наука, 2003. – 556 с.
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. Андрус Ф., Гребен К. Химия и технология пропилена. – Ленинград: Химия, 1973. – 187 с.
5. Ройтер В.А. Каталитические свойства веществ. – Киев: Наукова думка, 1968. – 1463 с.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Мир, 1974, Т. 2. – 836 с.
7. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
8. Пахомов Н.А., Кашкин В.Н., Молчанов В.В., Носков А.С. Дегидрирование парафинов $C_2\text{--}C_4$ на Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторах // Газохимия. – 2008. – Т. 4, № 3. – С. 66–69.
9. 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.
10. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – Москва: Химия, 1980. – 238 с.
11. Parmaliana A., Sokolovskii V., Miceli D., Giordano N. Highly effective vanadia-silica catalyst for propane oxidative dehydrogenation // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. – V. 135, N 1. – P. L1–L5.
12. Matra G., Arena F., Coluccia S. et al. Factor controlling the selectivity of V_2O_5 supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane // Catal. Today. – 2000. – V. 63. – P. 197–207.
13. Monaci R., Rombi E., Soinas V. et al. Oxidative dehydrogenation of propane over $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ catalysts obtained by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 214. – P. 203–212.
14. Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M. et al. Oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in oxidative dehydrogenation of alkanes // J. Catal. – 2001. – V. 203. – P. 443–452.
15. Liu Y.-M., Feng W.-L., Li T.-C. et al. Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of

- propane to propylene // *J. Catal.* – 2006. – V. 239. – P. 125–136.
16. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP) // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 110. – P. 157–166.
 17. Watson R.B., Ozkan U.S. Catalysts supported over sol-gel silica-titania mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propane // *J. Catal.* – 2000. – V. 191. – P. 12–29.
 18. Van Der Voort P., White M.G., Vansant E.F. Thermal decomposition of VO(acac)₂ deposited on the surfaces of silica and alumina // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 106–112.
 19. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 252. – P. 1013–1028.
 20. Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. 16. – P. 931–937.
 21. Руднева А.В., Хоменко К.М., Коновалова Н.Д. та ін. Дослідження впливу складу та кислотності поверхні титанаеросилів на каталітичну активність нанесеного V₂O₅ // Вісник НАУ. – 2005. – № 3. – С. 201–205.
 22. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth Q.J. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* – 1992. – V. 359. – P. 710–712.
 23. Cundy C.S., Forrest J.O. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites Part II: Preparation, characterisation and properties of colloidal silicalite-1, TS-1, silicalite-2 and TS-2 // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2004. – V. 72. – P. 67–80.
 24. Халдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титаносиликаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 460–483.
 25. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. – Москва: Наука, 1971. – 400 с.
 26. Tamura M., Chaikittisilp W., Yokoi T., Okubo T. Incorporation process of Ti species into the framework of MFI type zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 112. – P. 202–210.
 27. 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.
 28. Воронин Е.Ф., Зарко В.И., Козуб Г.М., Пахлов К.М. Активные центры поверхности пирогенного титанокремнезема // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. 67, № 10. – С. 2082–2084
 29. Брей В.В., Миколайчук В.В., Чернявская Т.В. Изучение координационного состояния ионов титана в матрице высокодисперсного титаносодержащего кремнезема // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – 1997. – Вып. 2. – С. 27–31.
 30. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.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. – P. 57–72.
 31. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 310 с.
 32. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2001. – V. 187–188. – P. 11–21.
 33. Ibok E.E., Ollis D.F. Temperature-programmed desorption from porous catalysts. shape index analysis // *J. Catal.* – 1980. – V. 66. – P. 391–400.
 34. Wang X., Carabineiro H., Lemos F. et al. Propane conversion over a H-ZSM5 acid catalyst. Part 1. Observed kinetics // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2004. – V. 216. – P. 131–137.
 35. Hanu A.-M., Liu S., Meynen V. et al. Influence of the MCM-41 morphology on the vanadia deposition by a molecular designed dispersion method // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 95. – P. 31–38.
 36. Goncalves M.L., Dimitrov L.D., Jorda M.H. et al. Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations // *Catal. Today.* – 2008. – V. 133–135. – P. 69–79.
 37. Iannazzo V., Neri G., Galvagno S. et al. Oxidative dehydrogenation of isobutane over V₂O₅-based catalysts prepared by grafting vanadyl alkoxides on TiO₂-SiO₂ supports //

- Appl. Catal. A: Gen. – 2003. – V. 246. – P. 49–68.
38. Xie M., Chen H., Ge J., Shen J. Preparation and characterization of thermally stable high surface area mesoporous vanadium oxides // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – V. 131. – P. 37–44.
39. Barbosa G.N., Oliveira H.P. Synthesis and characterization of $V_2O_5-SiO_2$ xerogel composites prepared by base catalysed sol-gel method // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 3009–3014.
40. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // УФН. – 1978. – Т. 124, № 1. – С. 171–182.
41. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных наноконпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 974–998.
42. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема – Киев: Наукова думка, 2007. – 347 с.
43. Amiri A., Oye G., Sjoblom J. Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2009. – V. 349. – P. 43–54.
44. Keller D.E., Visser T., Soulimani F.B. et al. Hydration effects on the molecular structure of silica-supported vanadium oxide catalysts: A combined IR, Raman, UV-vis and EXAFS study // Vibrat. Spectros. – 2007. – V. 43. – P. 140–151.
45. Волков В.Л., Захарова Г.С., Перелыева Л.А. Наноконпозиты со слоистой структурой ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 47–51.
46. Cheng M.-J., Chenoweth K., Oxgaard J. et al. III^* Vanadyl activation, functionalization, and reoxidation reaction mechanism for propane oxidative dehydrogenation on the cubic V_4O_{10} cluster // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 5115–5127.
47. Редькина А.В., Белокопытов Ю.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Влияние степени восстановленности V_2O_5 на адсорбцию пропилена и процесс окислительного дегидрирования пропана в пропилен на V_2O_5 и V_2O_5/TiO_2-SiO_2 // Теорет. и эксперим. химия. – 2007. – Т. 46, № 6. – С. 373–378.
48. Bandiera J., Dufaux M., Ben Taarit Y. Effect of the brønsted acid site strength on the cracking and dehydrogenating properties in propane conversion evidence for the soft-soft/hard-hard acid-base interaction concept // Appl. Catal. A: Gen. – 1997. – V. 148. – P. 283–300.
49. Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J.-M., Mirodatos C. Role of acid-base and structural properties of VMgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane // Catal. Today. – 1996. – V. 32. – P. 81–88.
50. Chen K., Xie S., Bell A.T., Iglesia E. Alkali effects on molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane // J. Catal. – 2000. – V. 195. – P. 244–252.

Поступила 10.01.2014, принята 02.04.2014