

УДК 544.47:544.344(045)

<sup>1</sup>А.В. Руднєва<sup>2</sup>К.М. Хоменко, канд. хім. наук<sup>3</sup>Н.Д. Коновалова, канд. хім. наук<sup>4</sup>В.О. Зажигалов, д-р хім. наук<sup>5</sup>В.В. Брей, д-р хім. наук<sup>6</sup>Ю.В. Білокопитов, д-р хім. наук

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ТА КИСЛОТНОСТІ ПОВЕРХНІ ТИТАНАЕРОСИЛІВ НА КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНОГО V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, e-mail: ISPE @ ispe.kiev.ua<sup>6</sup>Кафедра хімії та хімічної технології, НАУ, e-mail: ied@nau.edu.ua

*Каталітичні властивості V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5 % масової частки якого нанесено на SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> та титанаеросили з різним вмістом діоксиду титану, досліджено в реакції окиснювального дегідрування пропану в пропілен. Максимальний ступінь перетворення пропану і максимальну селективність утворення пропілену виявив каталізатор на титанаеросилі, в якому іони титану ізоморфно заміщують кремній і не утворюють окремих фаз TiO<sub>2</sub>. Методом термопрограмованої десорбції аміаку показано, що титанаеросили містять сильні кисневмісні кислотні центри, енергетично близькі до кислотних центрів TiO<sub>2</sub>.*

### Вступ

Оксид ванадію V входить як складова частина до багатьох каталізаторів м'якого окиснення вуглеводнів [1]. Катіон ванадію як перехідний метал з незаповненою орбітальною – d<sup>0</sup> є сильним акцептором електронів, проявляє властивості сильних кислот і тому зв'язується зі слабкими основами – вуглеводнями слабо, що перешкоджає їхньому повному окисненню [2]. Однак масивний пентаоксид ванадію має дуже низьку питому поверхню, тому його ефективність істотно підвищується при нанесенні оксиду на розвинені поверхні носіїв, які значно впливають на його каталітичні властивості [1; 3]. Останнім десятиліттям V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на різних носіях інтенсивно досліджується як можливий каталізатор окиснювального дегідрування (ОДГ) пропану в пропілен [3; 4]. Промислове одержання пропілену дегідруванням пропану на оксиді хрому, нанесеному на оксид алюмінію – високотемпературний, енергоємний процес, тому що реакція дегідрування оборотна, ендотермічна, каталізатор закоксується, втрачає активність і потребує періодичної трудомісткої регенерації. Вирішити цю проблему змогло б дегідрування в присутності кисню – окиснювальне дегідрування. Екзотермічна реакція окиснення водню, що виділяється, зробила б екзотермічним і весь сумарний процес дегідрування й дозволила б скоротити стадію регенерації каталізатора. Однак у присутності кисню на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається лише повне окиснення пропану, тому для окиснювального дегідрування необхідна заміна каталізатора процесу.

Пошук каталізаторів такого процесу ведеться в багатьох лабораторіях, але отримані дані не являють промислового інтересу.

Кращий вихід пропілену отримують на ванадій або молібденовмісних оксидних системах. Але на каталізаторах без носіїв він не перевищує 12–18 %. Максимальний вихід при окиснювальному дегідруванні пропану до 30 % отриманий на оксиді ванадію, нанесеному на кремнезем [5] і на оксиді молібдену, нанесеному на суміш оксидів кремнію й титану в співвідношенні 1:1, отриманих за золь-гель технологією [6]. У цій роботі як носії V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у реакції ОДГ пропану випробувані промислові зразки аморфних, високодисперсних титановмісних аеросилів (ТАС) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> з різним процентним вмістом діоксиду титану, отримані полумєневим гідролізом суміші хлоридів кремнію й титану, а також аеросил SiO<sub>2</sub> і пірогенний діоксид титану TiO<sub>2</sub>. Хімічна активність поверхні носіїв була оцінена методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку.

### Експериментальна частина

Згідно з працею [7] в ОДГ пропану в пропілен найбільш селективні V-вмісні каталізатори з ізолюваними активними центрами, які утворюються при невеликому вмісті V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхні носія. На поверхню титанаеросилів з розчину метаванадату амонію наносили 5 % масової частки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з наступним сушінням і прожарюванням зразків при температурі 550 °С. Питома поверхня отриманих каталізаторів вимірювалася за тепловою десорбцією аргону. Каталітичні властивості в реакції ОДГ пропану досліджувалися на установці з реактором проточного типу з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції за допомогою катарометра й полумєневоіонізаційно-

го детектора. Об'ємна частка реакційної суміші становила 5 %  $C_3H_8$  у гелієкисневій суміші зі співвідношенням  $C_3H_8:O_2 = 3:1$ .

Адсорбція й програмована термодесорбція аміаку досліджувалася на установці, в якій аміак, що адсорбується та десорбується, збирався в пастках, охолоджуваних рідким азотом, і аналізувався за допомогою катарометрів. Попередня обробка каталізаторів перед ТПД полягала в прогріванні їх в інертному середовищі при температурі 550 °С. Адсорбція проводилася при кімнатній температурі. Фізично адсорбований аміак видалявся продуванням інертним газом при температурі адсорбції. Термодесорбція здійснювалася при лінійному підвищенні температури (8 град/хв) і швидкості потоку газу-носія 30 мл/хв.

### Результати експерименту

На рис. 1 показано дані вимірювань каталітичних властивостей  $V_2O_5$ , нанесеного на досліджувані титанаеросили, аеросил і діоксид титану при однаковій температурі реакції ОДГ пропану (550 °С) і однаковому часі контакту (4 с), що показують вплив вмісту  $TiO_2$  у зразках на їхні каталітичні властивості.

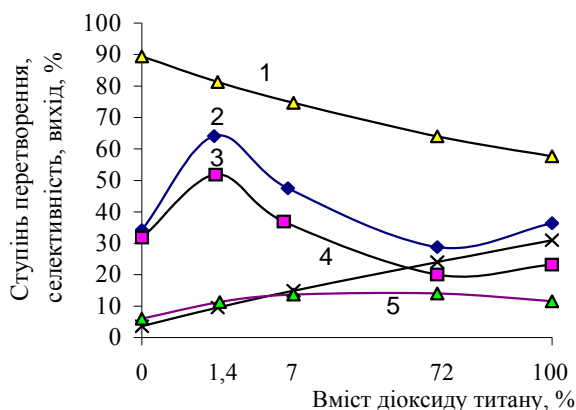


Рис. 1. Вплив вмісту діоксиду титану в титанаеросилі на каталітичні властивості 5 % нанесеного  $V_2O_5$  у процесі ОДГ пропану:

1 – селективність утворення пропілену  $S_{C_3H_6}$ ; 2 – ступінь перетворення пропану  $X_{C_3H_8}$ ; 3 – вихід пропілену  $Y_{C_3H_6}$ ; 4 – селективність за продуктами крекінгу  $S_{C_2H_4}$ ; 5 – селективність за продуктами повного окиснення  $S_{CO}$

Під час введення невеликої добавки  $TiO_2$  в  $SiO_2$  (масова частка 1,4 %) при деякому падінні селективності утворення пропілену ступінь перетворення пропану й вихід пропілену різко зростають. Але зі збільшенням вмісту діоксиду титану величини  $S_{C_3H_6}$ ,  $X_{C_3H_8}$  й  $Y_{C_3H_6}$  значно знижуються, а селективності утворення продуктів повного окиснення зростають. Ступінь перетворення пропану досягає мінімуму при 72 %-ній концентрації  $TiO_2$  у зразку й знову підвищується у 100 %-ного діоксиду титану,  $S_{CO}$  й  $S_{CO_2}$  у якого

максимальні. Однак вихід пропілену на  $V_2O_5/TiO_2$  не зростає, тому що цей зразок показує найнижчу селективність за пропіленом.

Селективність за продуктами крекінгу (деструкції пропану на метан і етилен) невисока, мінімальна у  $V_2O_5/SiO_2$  і приблизно однакова в інших каталізаторів. Характер залежності каталітичних властивостей зразків від вмісту  $TiO_2$  у носіях можна пояснити різною величиною питомої поверхні каталізаторів й, отже, різним покриттям їхньої поверхні активним пентаоксидом ванадію при нанесенні 5 % масової частки  $V_2O_5$  на однакові наважки зразків.

У табл. 1 зведені дані вимірювання питомої поверхні досліджених носіїв і каталізаторів, отриманих нанесенням на них 5 % масової частки  $V_2O_5$  й обчислена приблизна питома концентрація  $V_2O_5$  у грамах на  $1\text{ м}^2$  поверхні.

Таблиця 1

Результати вимірювань поверхні носіїв та каталізаторів 5 % масової частки  $V_2O_5$

Каталізатор	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_2O_5, \text{ г}/\text{м}^2$	Наважка, г	$V_2O_5, \text{ г}$
$V_2O_5/SiO_2$	185,3	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,52	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$V_2O_5/TAC-1,4$	128,2	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,31	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$V_2O_5/TAC-7$	74,3	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,31	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$V_2O_5/TAC-72$	36,4	$13,7 \cdot 10^{-4}$	0,52	$2,6 \cdot 10^{-4}$
$V_2O_5/TiO_2$	23,2	$21,6 \cdot 10^{-4}$	0,99	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Наведені величини наважок каталізаторів, узятих для виміру їхньої каталітичної активності, підібрані так, щоб дотримувалася однаковий час контакту реакційної суміші зі зразками. Дані випробувань загальної поверхні каталізаторів зображені на рис. 1. Досліджені титанаеросили, діоксид титану й аеросилу істотно відрізняються за своєю питомою поверхнею і, природно, містять тим більшу концентрацію  $V_2O_5$ , чим нижче їхня поверхня. Найбільш селективні в процесі ОДГ пропану в пропілен ванадієвмісні контакти, що містять на своїй поверхні ізолювані  $(VO_4)^{3-}$  у тетраедричній координації, які утворюються при невеликому вмісті  $V_2O_5$  на поверхнях контакту [7]. При збільшенні вмісту пентоксиду ванадію ізолюваність активних центрів порушується, між ними утворюються ланцюжки зв'язків V-O-V, у продуктах реакції ОДГ пропану знижується кількість пропілену й зростає сумарна кількість продуктів повного окиснення.

З рис. 1 видно зниження  $S_{C_3H_6}$  і зростання  $S_{CO+CO_2}$  при збільшенні вмісту діоксиду титану в зразках. Однак максимальний ступінь перетворення пропілену, тобто максимальна активність, спостері-

гається у зразків  $V_2O_5$ , нанесених на ТАС-1,4 і ТАС-7, у досліджуваних наважках яких утримується найменша кількість активної фази.

У табл. 2 наведено дані порівняння каталітичної активності чистого  $V_2O_5$  і нанесеного на ТАС-1,4. Маючи дуже низьку питому поверхню,  $V_2O_5$  при підвищенні температури реакції ОДГ пропану при порівняно високому ступені його перетворення утворює спочатку переважно продукти повного окиснення, що пояснюється реакцією пропану з активним киснем поверхні оксиду, під час якої відбувається відновлення поверхні. Потім  $X_{C_3H_8}$  знижується, у продуктах реакції з'являється переважно пропілен, але селективність за продуктами повного окиснення залишається досить високою і практично рівною  $S_{CO+CO_2}$ , що одержується при нанесенні  $V_2O_5$  на носії ТАС-72 або  $TiO_2$ . Ступінь перетворення пропану при температурі 550 °С на  $V_2O_5$ ,  $V_2O_5$ /ТАС-72 і на  $V_2O_5$ / $TiO_2$  також практично однаковий. Це дозволяє припустити, що при нанесенні 5 % масової частки  $V_2O_5$  на ТАС-72 і  $TiO_2$  оксид ванадію майже повністю покриває невелику поверхню носіїв, що пояснює малу каталітичну активність отриманих каталізаторів.

Часткове покриття оксидом ванадію розвиненої поверхні ТАС-1,4 призводить до утворення ізольованих активних центрів, що знижує селек-

тивність за продуктами повного окиснення та підвищує селективність утворення пропілену.

Такі самі селективності утворення продуктів реакції спостерігаються і для каталізатора  $V_2O_5/SiO_2$ , що має таку саму розвинену поверхню, як і ТАС-1,4. За даними рентгеноструктурного аналізу [8], обидва ці носії аморфні й складаються з хаотично перемішаних тетраедричних одиниць –  $SiO_4$ , у випадку аеросилу  $TiO_2$  й  $SiO_4$ , у випадку титанаеросилу, тобто мають необхідну тетраедричну будову, що необхідно для селективного одержання пропілену [7]. Однак ступінь перетворення пропану на  $V_2O_5/SiO_2$  майже вдвічі нижчий, ніж на  $V_2O_5$ /ТАС-1,4. Це підтверджує думку дослідників, що структура й склад носія впливають на властивості нанесеного  $V_2O_5$ . Особливістю фізичного стану титанаеросилів є те, що при їхньому одержуванні відбувається часткове вбудовування тетраедрично координованого титану в ґратку кремнезему, тобто ізоморфне заміщення кремнію на титан з утворенням зв'язків  $Ti-O-Si$ , за допомогою яких відбувається зсув електронної густини від титану до кремнію [8]. Масова частка заміщення кремнію не перевищує 2 %. Надлишковий  $TiO_2$  утворює окрему фазу анатаза або рутилу. У табл. 3 наведено кількісні дані ТПД аміаку з поверхні досліджуваних носіїв, отримані після його адсорбції при температурі 20 °С і видалення продуванням інертним газом фізично адсорбованої форми аміаку.

Таблиця 2

Порівняння каталітичної активності  $V_2O_5$  і 5%  $V_2O_5$ /ТАС-1,4 в процесі ОДГ пропану (об'ємна частка реакційної суміші: 5 %  $C_3H_8$ , 1,7 %  $O_2$  в He, співвідношення  $C_3H_8:O_2 = 3:1$ )

Каталізатор	$S_{\text{питт}}$ , м <sup>2</sup> /г	T°С	$\tau$ , с	$X_{C_3H_8}$ , %	$S_{C_3H_6}$ , %	$S_{CO}$ , %	$S_{CO_2}$ , %	$S_{C_2H_4}$ , %	$S_{C_2H_6}$ , %	$Y_{C_3H_6}$ , %
$V_2O_5$ ,	3,8	450	1,4	24,43	14,91	70,64	14,14	–	0,31	3,64
		475	1,4	26,98	17,54	71,71	4,44	0,32	5,98	4,74
		500	1,4	14,23	66,60	19,50	9,16	3,08	1,66	9,48
		525	1,4	17,28	74,30	4,33	15,63	4,11	1,63	12,84
		550	1,4	26,51	70,36	1,50	20,10	6,07	1,97	18,65
		550	4,0	32,46	51,38	5,42	29,73	10,4	3,09	16,78
5% $V_2O_5$ / ТАС-1,4	173,2	450	1,2	17,8	96,0	–	–	1,12	2,88	17,0
		475	1,2	21,0	94,9	0,5	–	1,58	3,52	19,93
		500	1,2	29,51	92,39	1,0	–	2,47	4,13	27,56
		525	1,2	38,36	89,58	2,0	–	3,24	5,17	34,76
		550	1,2	42,0	84,69	3,0	–	4,22	8,09	36,48
		550	4,0	64,73	79,95	5,07	1,96	4,55	8,47	51,80

Таблиця 3

Дані вимірів кислотних властивостей носіїв методом термопрограмованої десорбції аміаку

Зразок	$S_{\text{питт}}$ , м <sup>2</sup> /г	Адсорбція $NH_3$ при температурі 20 °С, мл/м <sup>2</sup> · 10 <sup>-4</sup>	$T_{\text{max}}$ піка десорбції $NH_3$ в інтервалі температур, °С			Наявність $NO$ в продуктах ТПД
			20–150	150–300	300	
$SiO_2$	221,2	41,5	98	–	–	–
1,4- $TiO_2$ - $SiO_2$	173,2	112,3	125	–	425	+
7,0- $TiO_2$ - $SiO_2$	98,3	98,5	130	275	425	+

72-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	50,4	83,4	140	–	400	+
TiO <sub>2</sub>	45,5	79,6	–	270	–	–

На рис. 2 зображено відповідний спектр ТПД NH<sub>3</sub>. Поверхня аеросилу не містить сильних кислотних центрів, тому що максимум швидкості десорбції аміаку досягається вже при температурі 98 °С, а весь адсорбований аміак видаляється з поверхні SiO<sub>2</sub> до 200 °С. SiO<sub>2</sub> має також і найменшу концентрацію кислотних центрів.

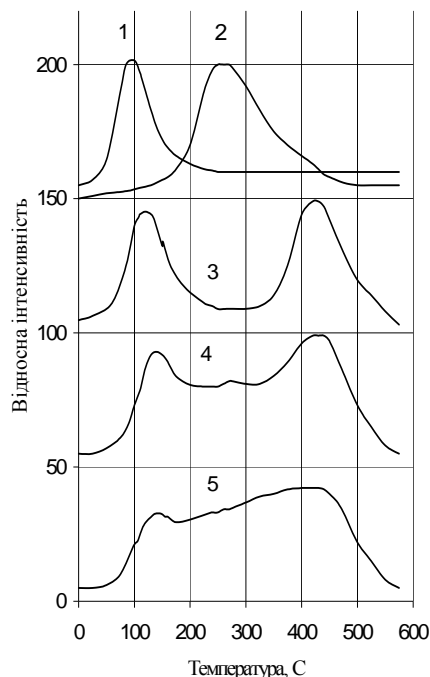


Рис. 2. Спектри термопрограмованої десорбції аміаку з одиниці поверхні:

1 – SiO<sub>2</sub>; 2 – TiO<sub>2</sub>; 3 – TAC-1,4; 4 – TAC-7; 5 – TAC-72

На поверхні TiO<sub>2</sub> концентрація кислотних центрів удвічі вища й відносна сила цих центрів також висока. Максимальна температура піка десорбції NH<sub>3</sub> становить 270 °С. Аміак присутній на поверхні TiO<sub>2</sub> до 500 °С.

Поверхня TAC-1,4 порівняно з TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> або з іншими титанаеросилами містить найбільшу кількість кислотних центрів і його спектр відрізняється від спектру ТПД аміаку TAC-7 і TAC-72.

Спектр ТПД аміаку TAC-1,4 складається із двох окремих піків – низькотемпературного з максимумом при температурі 125 °С і високотемпературного з максимумом при температурі 425 °С. При збільшенні вмісту TiO<sub>2</sub> у титанаеросилі, у TAC-7 у спектрі ТПД проявляються сліди третього піка з нечітко вираженим максимумом при ~275 °С. У спектрі ТПД аміаку TAC-72 два нечітких піки – перший з максимумом при температурі 140 °С, другий – розмитий з максимумом близько 400 °С. Продукти термодесорбції вловлювалися заморожуванням їх рідким азотом у пастці, розташованій перед катарометром, на

якому проводився аналіз за часом виходу продуктів після розморожування.

Як показав аналіз, у продуктах термодесорбції аміаку з поверхні SiO<sub>2</sub> й TiO<sub>2</sub> присутній один пік з часом виходу 1,5 хв, що за площею приблизно відповідає дозі поглинутого NH<sub>3</sub>.

У продуктах термодесорбції з поверхні титанаеросилів – два піки, перший невеликий, із часом виходу 10 с і другий значно більший, з часом виходу в 1,5 хв. За довідниковими даними [9], температура кипіння замороженого аміаку – 33,42 °С, оксиду азоту (I) N<sub>2</sub>O –88,5 °С; оксиду азоту (II) NO +151,7 °С; оксиду азоту (IV) NO<sub>2</sub> +21 °С.

Перший пік у продуктах термодесорбції аміаку з поверхні титанаеросилів належить NO, а другий –NH<sub>3</sub>. Перевірка часу виходу NH<sub>3</sub> й NO безпосереднім напуском цих газів у пастку збору продуктів показує, що пік з часом виходу в 1,5 хв відповідає аміаку, а з часом виходу в 10 с – окису азоту. Міцна адсорбція аміаку (десорбція вище 300 °С) пов'язана із взаємодією NH<sub>3</sub> і кисневих іонів оксиду, оскільки зменшення енергії зв'язку поверхневих іонів кисню оксиду з іоном металу призводить до збільшення кількості міцно адсорбованого аміаку. Таке явище спостерігається, наприклад, при концентрації P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхні ванадій-фосфорних катализаторів. Методами рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС) і ТПД аміаку встановлено, що зростання вмісту надлишкового фосфору на поверхні V-P-O катализаторів призводить до збільшення міцності зв'язку остовних O1s-електронів, що свідчить про зменшення електронної густини на атомах кисню поверхні або зростання їх електрофільності [10]. Це супроводжується збільшенням частки міцно або незворотно хемосорбованого аміаку в продуктах його термодесорбції з поверхні V-P-O катализаторів. Для титанаеросилів також, за даними РФЕС [8], утворення зв'язку Ti-O-Si і зсув електронної густини від титану до кремнію через кисень супроводжується зростанням енергії зв'язку O1s-електронів, тобто збільшенням електрофільності кисню поверхні. Утворення оксиду азоту в продуктах термодесорбції аміаку з поверхні титанаеросилів, що нами спостерігається, також може бути доказом наявності на їхній поверхні кислотних центрів електрофільного кисню, що сприяють адсорбції й деструкції аміаку.

Можна припустити, що збільшення селективності утворення й виходу пропілену при окиснювальному дегідруванні пропану на оксиді ванадію, нанесеному на титанаеросили, відбувається завдяки додатковій активації пропану на електрофільному кисні носіїв при відщипленні атома

водню й утворенні пропільних радикалів. Однак істотне збільшення виходу пропілену спостерігається лише при невеликому вмісті  $\text{TiO}_2$  у складі титанаеросилів.

При збільшенні концентрації масової частки вмісту діоксиду титану вище 2 % він утворює окрему фазу [8], і, як видно зі спектрів термодесорбції аміаку (рис. 2), кислотні центри  $\text{TiO}_2$  за енергетичним положенням близькі до кислотних центрів електрофільного кисню поверхні. Тому, можливо, утворені пропільні радикали на титанаеросилах із підвищеним вмістом діоксиду титану доокиснюються до  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  на фазі  $\text{TiO}_2$ . Це разом зі зменшенням питомої поверхні ТАС призводить до зниження ефективності  $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесеного на такі носії в процесі окиснювального дегідрування пропану в пропілен.

### Висновок

Одержані результати показують, що не тільки величина поверхні, але і склад, структура, хімічні властивості носіїв суттєво впливають на каталітичну активність  $\text{V}_2\text{O}_5$  у процесі окиснювального дегідрування пропану в пропілен. Активація пропану на кисневмісних кислотних центрах поверхні титанаеросилу складу  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , що утворюються при ізоморфному заміщенні іонів кремнію на іони титану, може значно підвищити ефективність нанесеного оксидного ванадієвого каталізатора. Однак при збільшенні масової частки вмісту  $\text{TiO}_2$  понад 2 % у складі титанаеросилів утворюються окремі фази діоксиду титану, зменшується величина питомої поверхні носіїв і каталізатори на їх основі при ОДГ пропану знижують селективність одержання пропілену й утворюють більше  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . У роботі отриманий оксидний ванадієвий каталізатор на аморфному носії з титанаеросилу з низьким вмістом діоксиду титану, що дає високий вихід пропілену при ОДГ пропану. Ефективність такого каталізатора може бути підвищена при збільшенні величини поверхні носія формуванням із нього цеолітних або мезопористих структур, які дозволять знизити температуру процесу, завдяки

особливим властивостям мікро- і мезопористих матеріалів.

### Література

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. – К.: Наук. думка, 1978. – 375 с.
2. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 327 с.
3. Factor controlling the selectivity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane / G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, a.o. // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 63. – P. 197–207.
4. Oxidative dehydrogenation of propane using  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts prepared by grafting titanium and vanadium alkoxides on silica / A. Comit, A. Sorrentino, G. Capannelli a.o. // J. Mol. Catal. A. – 2003. – Vol. 198. – P. 151–165.
5. Role of acid-base properties of  $\text{SiO}_2$ -base catalysts in the oxidation of propane / V. Sokolovskii, F. Arena, N. Girdano, a.o. // J. Catal. – 1997. – Vol. 167. – P. 296–299.
6. Watson R.B., Oznak U.S. Oxidative dehydrogenation of propane over Alkali-MoCatalysts supported on Sol-Gel Silica-Titania mixed oxides // J. Catal. – 2000. – Vol. 91. – P. 12–17.
7. 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 // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 32. – P. 81–88.
8. Брей В.В., Микалайчук В.В., Чернявская Т.В. Изучение координационного состояния ионов титана в матрице высокодисперсного кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. – 1997. – Вып. 2. – С. 27–31.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
10. О связи между кислотностью поверхности и химическим сдвигом РФЭС для катализаторов V-P-O / В.А. Зажигалов, Н.Д. Коновалова, Ю.П. Зайцев и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – Вып. 10. – С. 55–57.

Стаття надійшла до редакції 03.03.05.

А.В. Руднева, К.Н. Хоменко, Н.Д. Коновалова, В.А. Зажигалов, В.В. Брей, Ю.В. Белокопытов  
Исследование влияния состава и кислотности поверхности титанаеросилов на каталитическую активность нанесенного  $\text{V}_2\text{O}_5$

Каталитические свойства  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 5 % массовой доли которого нанесено на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и титанаеросилы с разным содержанием диоксида титана, исследованы в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен. Максимальную степень превращения пропана и максимальную селективность образования пропилена проявил каталитизатор на титанаеросиле, в котором ионы титана изоморфно замещают кремний и не образуют отдельных фаз  $\text{TiO}_2$ . Методом программированной термодесорбции аммиака показано, что титанаеросилы содержат сильные кислородсодержащие кислотные центры, энергетически близкие к кислотным центрам  $\text{TiO}_2$ .

A.V. Rudneva, K.N. Khomenko, N.D. Konovalova, V.A. Zazhigalov, V.V. Brey, Yu.V. Belocopytov  
Study of influence of composition and surface acidity of titanoaerosils on the catalytic activity of supported  $\text{V}_2\text{O}_5$

The catalytic properties of  $V_2O_5$ , supported in quantity of 5 wt. % on  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  and titanoaerosils with the different contents  $TiO_2$ , were investigated in reaction of propane oxidative dehydrogenation to propylene. The maximal propane conversion and maximal selectivity of propylene formation was shown the catalyst on titanoaerosil which the titanium ions are substituted for silicon and it do not form separate phases  $TiO_2$ . By the  $NH_3$  temperature-programmed desorption it was shown that titanoaerosils contain strong oxygen-containing acid sites which energetically close to  $TiO_2$  acid sites.