

## Одержання ангідридних продуктів окисненням *n*-пентану на VPO-каталізаторах

*В.О. Зажигалов, О.В. Кізюн*

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, Україна, 03164  
zazhigal@ispe.kiev.ua, [kiz68@i.ua](mailto:kiz68@i.ua)*

Були досліджені VPMeO-каталізатори (де Me=Fe, Mo, Te, W, Ni, Ti, La, Bi, Zr і Ag іони з Me/V=0,05-0,40) окиснення *n*-пентану. Головними продуктами реакції на даних каталітичних зразках є фталевий (ФА), малеїновий (МА) і цитраконовий (ЦА) ангідриди, а також оксиди вуглецю й в незначних кількостях оцтова і акрилова кислоти. Встановлено, що зміна фізико-хімічних властивостей VPMeO-каталізаторів впливає на перебіг реакції окиснення *n*-пентану. Визначено, що уведення домішок та їхній вміст у базовій VPO композиції впливає на фазовий склад, морфологію, кислотні властивості поверхні каталізатора, температуру кристалізації активного компонента та ступінь окиснення ванадію в ньому. Встановлено, що домішки в базовому VPO зразку можуть бути розподілені двома способами: а) рівномірно, високодисперсно (Fe, Te, Ni, Ag іони), б) з утворенням рентгеноаморфної фази фосфату домішки (Ti, Bi, La, W, Zr іони). Домішки, які знижують температуру утворення активної фази каталізатора і підвищують температуру її окиснення (Fe, Ti, Bi, Zr іони), позитивно впливають на строк експлуатації каталітичного зразка без втрати його селективності в окисненні *n*-пентану. Домішки, які знижують енергію зв'язку O 1s-електронів і збільшують вміст кисню (O/(V+P+Me)) на поверхні VPO-композиції, підвищують питому швидкість окиснення вуглеводню. Зростання вмісту фосфору на поверхні синтезованих композицій також збільшує час їхньої стабільної роботи. Встановлений вплив співвідношення кислотних центрів Бренстеда і Льюїса на поверхні VPMeO-зразків на селективність утворення ангідридів. Зростання вмісту кислотних центрів на поверхні зразків підвищує селективність утворення ЦА. Збільшення кількості кислотних центрів Льюїса сприяє утворенню ФА, тоді як селективність за МА знижується у продуктах реакції. Згідно з одержаними експериментальними даними модифікування VPO-каталізатора впливає на його фізико-хімічні і каталітичні властивості. Зміна певних фізико-хімічних властивостей каталітичного зразка дає можливість регулювати процес окиснення *n*-пентану в бік утворення того чи іншого з ангідридів.

**Ключові слова:** VPMeO-каталізатори, *n*-пентан, каталітичне окиснення, фталевий ангідрид, малеїновий ангідрид, цитраконовий ангідрид.

### **Вступ**

Ванадій-фосфорні каталізатори (VPO) є активними у процесах окиснення вуглеводнів [1-11], наприклад, *n*-бутану в МА, етану в оцтову кислоту, пропану в акрилову кислоту, *i*-бутану в метакрилову кислоту та інші. Результати по дослідженню процесу окиснення *n*-пентану із застосуванням даних каталізаторів [7, 10] демонструють можливість одержання ангідридних продуктів як ФА, МА і ЦА. Зокрема, утворення ФА з *n*-пентану на каталітичній VPO-системі (вихід до 12 %) є перспективним процесом, щоб замінити достатньо коштовний та екологічно небезпечний промисловий процес його одержання з *o*-ксилолу.

Збільшення каталітичних показників VPO-системи, таких як селективність і вихід головного продукту, можливо здійснити, змінюючи її фізико-хімічні властивості. Згідно з аналізом літературних даних модифікування різними домішками даної композиції впливає на фазовий склад, кислотно-лужні властивості, морфологію, співвідношення V<sup>+4</sup>/V<sup>+5</sup> і P/V на її поверхні, і, як наслідок, на каталітичні показники в окисненні вуглеводнів. Зокрема, такий взаємозв'язок був встановлений в роботах [12-24] при дослідженні VPO-каталізатора в реакції парціального окиснення *n*-пентану. Дана стаття присвячена більш комплексному вивченню впливу домішок на фізико-хімічні і каталітичні властивості VPMeO-зразків (Me - іони Fe, Mo, Te,

W, Ni, Ti, La, Bi, Zr, Ag) в парціальному окисненні *n*-пентану.

### 1. Матеріали та методи

За допомогою методики [19] були синтезовані базова VPO-композиція і VPMeO-зразки (*Me* - Fe, Mo, Te, W, Ni, Ti, La, Bi, Zr, Ag) в середовищі органічного розчинника з V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> з постійним атомним співвідношенням P/V=1,15. Домішки у вигляді їх солей ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>W<sub>5</sub>O<sub>17</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) уводили в реакційну суміш одночасно з V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з різним співвідношенням *Me/V* (в межах 0,05-0,40). Прекурсори VPMeO-катализаторів були видалені випарюванням розчинника. Одержані зразки сушили у вакуумі (тиск – 0,01 МПа) при поступовому підвищенні температури від 298 К до 623 К (швидкість нагріву 298 К/год) з витримкою 6 год при наступних значеннях температури: 423, 473, 523, 573 та 623 К. Наступні фізико-хімічні методи були застосовані для дослідження синтезованих VPMeO-зразків: рентгенівський фазовий аналіз порошків (РФА) на DRON-3M з використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання (λ=1,5418 Å), інфрачервона спектроскопія (ІЧС) на Sperecord-M80 спектрометрі (зразки пресували у таблетки з KBr), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС) на VG ESCA-3 спектрометрі з AlK<sub>α</sub>-випромінюванням (λ=1486,6 eV) та енергія зв'язку C 1s-електронів (284,8 eV) була використана як стандарт для визначення енергії зв'язку електронів елементів. Відносний вміст елементу (N) був розрахований за формулою:  $N = IAT(\sigma\lambda)^{-1}$ , де A – апаратний фактор, σ – перетин фотоіонізації, λ – середній вільний пробіг електронів, I – інтенсивність сигналу, T – фактор, який враховує послаблення потоку за рахунок вуглецевих забруднень поверхні. Термічний диференційний аналіз зразків був реалізований на Q-Derivatograph system (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) на повітрі в межах температури 296-973 К зі швидкістю нагріву 283 К/хв. В якості зразка порівняння використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та тиглі з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вага зразка була 200 мг. Перед кожним аналізом здійснювали калібровку вагів приладу до 100 мг. Дослідження морфології синтезованих VPMeO-зразків було проведено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі Hitachi S-4000 (умови проведення аналізу: збільшення – 5000 разів, прискорююча напруга – 5 кВ, робоча дистанція – 8-18 мм). Кислотні властивості поверхні зразків визначали двома методами. Перший – селективне перетворення 2-метил-3-бутін-2-олу (МБОЛ), який якісно визначає наявність лужних і кислотних центрів та їх типи [25].



Рис. 1. Схема селективного перетворення 2-метил-3-бутін-2-олу (МБОЛ)

Схема перетворення МБОЛ представлена на рис. 1. Каталітичний зразок (0,5 см<sup>3</sup>) завантажували між шарами кварцового скла в мікрореактор з внутрішнім діаметром 6 мм, який з'єднувався з ін'єкційним портом хроматографу «CHROM 5». Перед тестуванням зразок обробляли в потоці аргону (швидкість потоку 75 мл/хв) при 200 °С протягом 2 год для видалення адсорбованої вологи. Після обробки температуру знижували до 180 °С й подавали імпульси МБОЛ, який дозувався шприцем (0,5-2,0 мкмл). Швидкість газ-носія (аргон) була 80 мл/хв і імпульси повторювали з інтервалом 1,5 хв. Продукти перетворення МБОЛ визначали за допомогою ДПІ (детектор пламенево-іонізаційний) та капілярної колонки з фазою DB-5 (довжина колонки 30 м, внутрішній діаметр 0,20 мм). Конверсію МБОЛ розраховували по першому імпульсу.

Другий метод – адсорбція піридину та 2,6-диметилпіридину у хроматографічному режимі на приладі «CHROM 5» із застосуванням ДПІ. Зразок катализатора (0,5 см<sup>3</sup>) завантажували в мікрореактор з внутрішнім діаметром 3 мм та з'єднували з хроматографічною колонкою (кварцове скло 0,25-0,50 мм) в термостаті. Відомо [25, 26], що піридин адсорбується на центрах Бренстеда і на центрах Льюїса, тоді як 2,6-диметилпіридин – виключно на центрах Бренстеда. Різниця між кількістю адсорбованих піридину та 2,6-диметилпіридину дозволяє розрахувати кількість кислотних центрів Льюїса. Каталітичні дослідження VPMeO-зразків у реакції парціального окиснення *n*-пентану проводили в установці проточного типу з мікрореактором з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 6 мм. Зразки подрібнювали до фракції розміром 0,25-0,50 мм та завантажували 0,5 см<sup>3</sup> у реактор. Умови проведення каталітичної реакції: реакційна суміш – 1,80 об. % *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> у повітрі, об'ємна швидкість потоку реакційної суміші – 12-46 см<sup>3</sup>/хв, температура – 200-420 °С. Склад вихідної суміші та продуктів реакції аналізували методом газової хроматографії (ГХ).

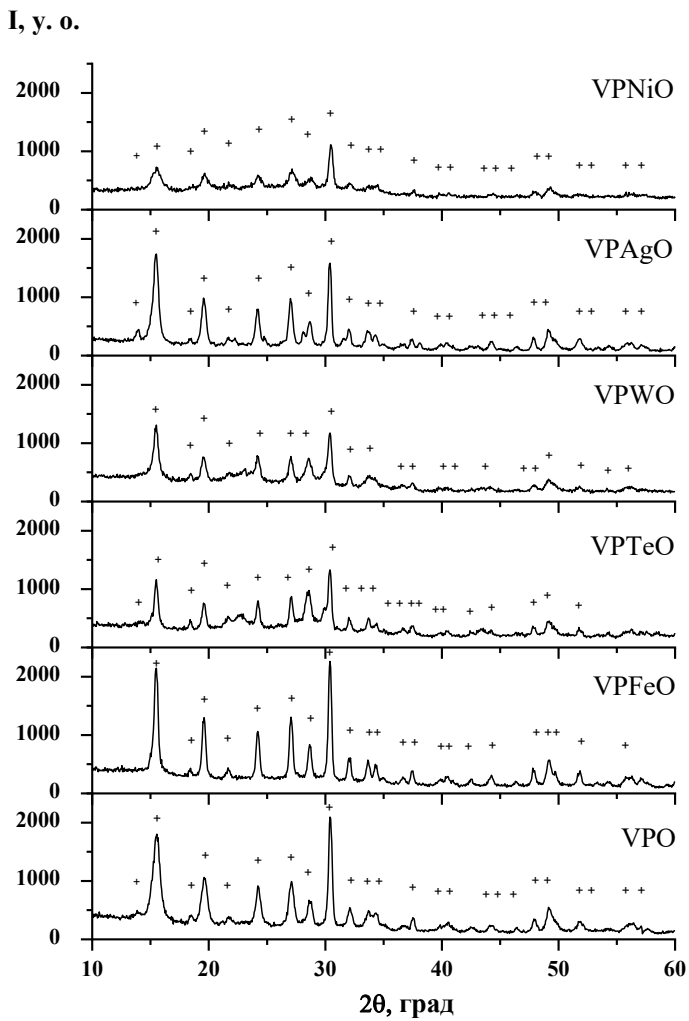


Рис. 2. Рентгенограми VPMoO-зразків з атомним співвідношенням  $Me/V \leq 0,10$ : + –  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фаза

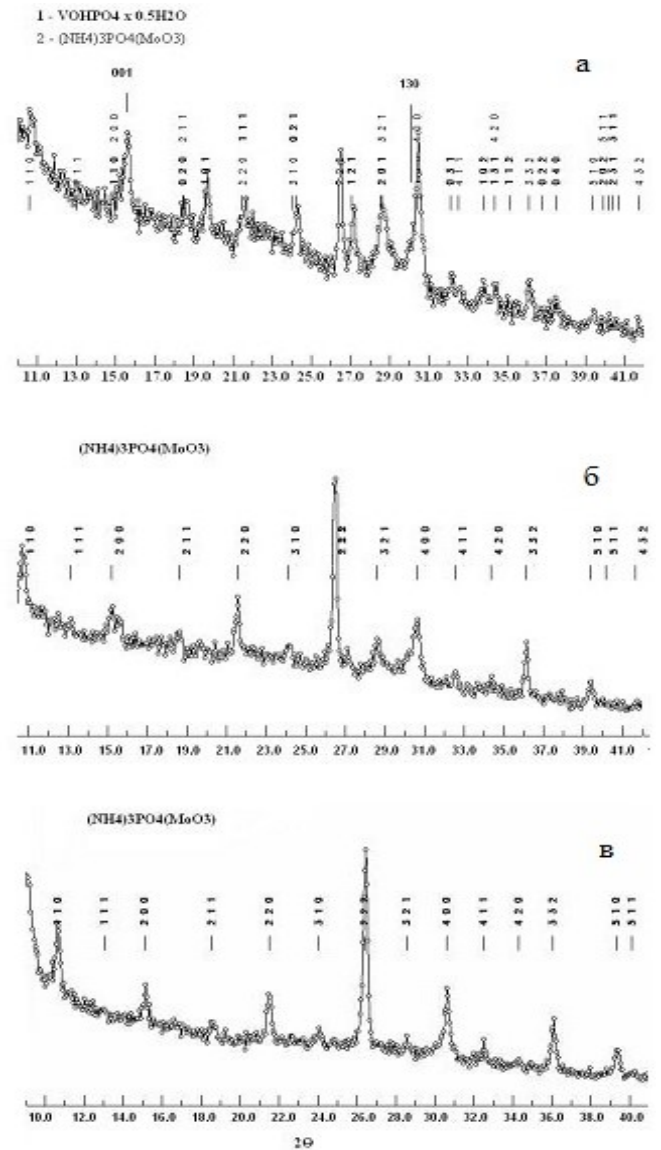


Рис. 3. Рентгенограми VPMoO-зразків: а)  $Mo/V=0,10$ ; б)  $Mo/V=0,20$ ; в)  $Mo/V=0,30$

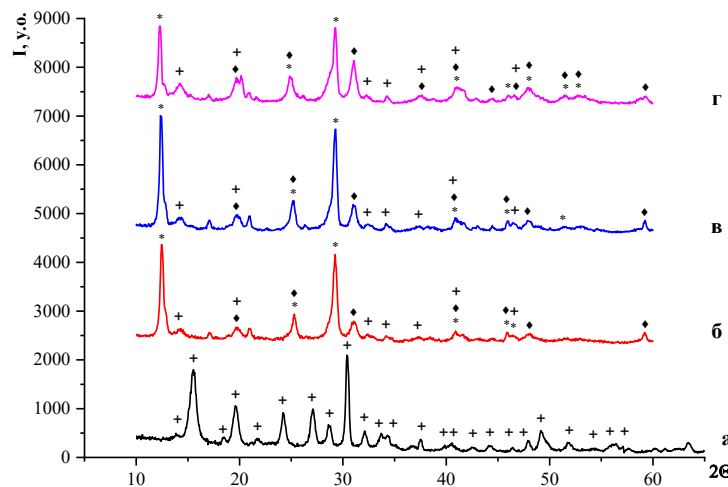


Рис. 4. Рентгенограми VPO- (а) та VPLaO-зразків з атомним співвідношенням  $La/V=0,10$  (б);  $0,20$  (в);  $0,40$  (г): + –  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фаза; \* –  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ -фаза; ♦ –  $LaPO_4$ -фаза

Таблиця 1. Результати розрахунку розміру часток VPMoO-зразків по рівнянню Шеррера

Зразок VPMoO	Me/V	d, нм		$\beta$ , рад		L, нм		I <sub>001</sub> /I <sub>130</sub>
		(001)	(130)	(001)	(130)	(001)	(130)	
VPO	-	0,572	0,294	0,699	0,364	11,4	22,6	1,61
VPMoO	0,10	0,573	0,295	0,476	0,381	16,9	21,5	2,81
	0,20	0,569	0,293	0,292	0,161	27,2	50,9	2,78
	0,30	-	-	-	-	-	-	-
VPFeO	0,05	0,572	0,294	0,491	0,391	16,2	21,0	1,09
	0,10	0,573	0,295	0,482	0,383	16,5	21,4	1,11
	0,20	0,570	0,293	0,285	0,388	28,0	21,2	0,93
	0,30	0,571	0,293	0,143	0,298	55,5	27,6	0,75
	0,40	0,570	-	0,103	-	77,3	-	-
VPWO	0,05	0,572	0,294	0,491	0,391	16,2	21,0	1,65
	0,10	0,575	0,294	0,551	0,432	14,4	19,0	1,70
	0,20	0,570	0,293	0,191	0,301	41,9	27,3	1,72
	0,30	0,569	-	0,091	-	86,4	-	-
VPTeO	0,05	0,572	0,2949	0,395	0,356	20,1	23,1	2,81
	0,10	0,570	0,292	0,372	0,335	21,4	24,6	2,73
	0,20	0,571	-	0,353	-	22,7	-	-
VPTiO	0,05	0,571	0,293	0,701	0,387	11,4	21,3	1,45
	0,10	0,570	0,293	0,758	0,401	10,5	20,5	1,52
	0,20	0,570	0,293	0,824	0,413	9,7	19,9	1,32
VPLaO	0,10	0,571	0,293	0,598	0,382	13,3	21,5	1,63
	0,20	0,571	0,293	0,558	0,371	14,3	22,1	1,73
	0,40	0,571	0,291	0,497	0,307	16,0	26,8	1,62
VPBiO	0,05	0,572	0,295	0,594	0,405	13,4	20,3	1,71
	0,15	0,561	0,294	0,479	0,381	16,6	21,6	1,85
VPBiO	0,20	0,568	0,294	0,401	0,322	19,9	25,5	1,73
	0,30	0,572	0,294	0,397	0,357	20,1	23,0	1,78
VPZrO	0,05	0,571	0,292	0,575	0,308	13,9	26,7	0,90
	0,15	0,569	0,292	0,500	0,286	15,9	28,8	0,98
	0,20	0,567	0,293	0,429	0,280	18,7	29,3	0,71
VPNiO	0,09	0,572	0,294	0,915	0,413	8,6	19,9	1,16
	0,18	0,571	0,293	0,957	0,397	8,3	20,7	1,27
	0,36	0,573	0,294	1,054	0,376	7,5	21,8	1,49
VPAgO	0,05	0,572	0,294	0,509	0,342	15,6	24,0	1,75
	0,10	0,572	0,294	0,428	0,346	18,6	23,8	1,98
	0,20	0,572	0,296	0,507	0,335	15,7	24,6	1,79

d – міжплощинна відстань;  $\beta$  – ширина на половині висоті; L – розмір кристаліту; I<sub>001</sub>/I<sub>130</sub> – співвідношення інтенсивностей рефлексів.

## 2. Результати та дискусія

### 2.1. Результати РФА

Згідно з результатами РФА синтезовані VPMoO-зразки з  $Me/V \leq 0,10$  містять фазу прекурсора  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$  (JCPDS File № 37-0269) з відповідними смугами рефлексів при  $d=0,572$ ;  $0,452$ ;  $0,368$ ;  $0,329$ ;  $0,313$ ;  $0,294$ ;  $0,279$ ;  $0,267$ ;  $0,185$  нм (рис.1). Максимальну інтенсивність мають рефлекси, які характерні для площин (001) ( $d=0,572$  нм) та (130) ( $d=0,294$  нм) (рис. 2). При уведенні домі

шок до базового VPO-зразка позиція даних рефлексів змінюється незначно (табл. 1).

Присутність іонів молібдену у VPO-композиції веде до утворення  $(NH_4)_3PO_4MoO_3$ -фази з характерними рефlekсами при  $d=0,824$ ;  $0,412$ ;  $0,336$ ;  $0,291$ ;  $0,248$ ;  $0,189$ ;  $0,176$ ;  $0,165$ ;  $0,143$  нм (рис. 3), при цьому фаза прекурсору також присутня. Треба відмітити, що зі збільшенням вмісту іонів молібдену в даному зразку ця фаза стає головною, а інтенсивність рефлексів від (001) та (130) площин

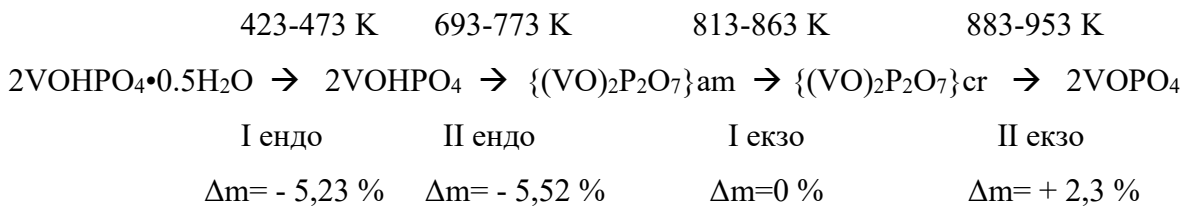


Схема 1. [18, 27] – Сумарна схема процесу зневоднення-окиснення на повітрі

фази прекурсорю суттєво зменшується, а при  $\text{Mo}/\text{V}=0,30$  – вони вже зовсім відсутні. Уведення іонів лантану до VPO-зразка (рис. 4) супроводжується утворенням фази п'ятивалентного ванадію –  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з характерними рефlekсами при  $d = 0,712; 0,356; 0,304; 0,215; 0,195; 0,176; 0,152; 0,134; 0,13$  нм і фази  $\text{LaPO}_4$  ( $d = 0,444; 0,355; 0,307; 0,285; 0,218; 0,195; 0,188; 0,170; 0,156; 0,150; 0,132$  нм). Інтенсивність рефlekсів утворених фаз зростає зі збільшенням вмісту іонів лантану в базовій композиції (рис. 4). Відомо, що присутність  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -фази у VPO-катализаторі позитивно впливає на процес окиснення *n*-бутану у МА, але для реакції парціального окиснення *n*-пентану у ФА дана речовина буде мати негативний характер. Утворення додаткових фаз у  $\text{VPMoO}$ - і  $\text{VPLaO}$ -зразках безумовно буде впливати на їхні каталітичні властивості в процесі окиснення парафіну.

Встановлено, що введення домішок зменшує інтенсивність головних рефlekсів від (001) і (130) площин  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ -фази у порівнянні з немодифікованою VPO-композицією. Виключенням є  $\text{VPFeO}$ -зразки з  $\text{Fe}/\text{V}=0,05; 0,10$ , де спостерігається зростання інтенсивності даних рефlekсів, але при збільшенні вмісту іонів заліза відбувається їхня аморфізація. Подібна картина також притаманна для  $\text{VPWO}$ -,  $\text{VPTeO}$ -зразків при максимальному вмісті домішок (табл. 1). Збільшення співвідношення інтенсивності рефlekсів (001)/(130) у порівнянні з базовою VPO-композицією спостерігається після введення іонів Mo, W, Te, La, Bi, Ag (табл. 1). В той же час модифікування іонами Fe, Ti, Zr і Ni характеризується зниженням даного співвідношення. Розрахунок розміру  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ -кристалітів (табл. 1) показує, що тільки введення іонів Ti і Ni супроводжується зменшенням їхнього розміру у порівнянні з базовим VPO-зразком, але для інших домішок характерно збільшення значень даної величини.

Таким чином, зміна фазового складу VPO-системи буде мати вплив на її каталітичні властивості в окисненні *n*-пентану.

## 2.2. Результати ДТА

Результати дослідження  $\text{VPMeO}$ -зразків методом ДТА добре узгоджуються з літературними даними [18, 27], які можна представити схемою 1.

Для всіх синтезованих зразків характерні два ендоефекти з втратою маси. Значення величини першого ендоефекта ( $\Delta m=5,7 \%$ ) має дещо вищий показник за теоретично розрахований ( $\Delta m=5,23 \%$ ). Значення втрати маси при другому ендоефекті практично еквівалентно теоретично розрахованому ( $\Delta m=5,50 \%$ ). Два екзотермічні ефекти спостерігаються при 840 та 917 К для базового VPO-зразка (рис. 5, а) з відповідним підвищенням його маси при другому екзоефекті.

Уведення домішок змінює значення температури та  $\Delta m$  ендотермічних та екзотермічних ефектів для  $\text{VPMeO}$ -зразків. При введенні іонів Ni і Ag (рис. 5, б, в) значення температури втрати води (I ендоефект) підвищується на 10-30 К, але втрата маси зменшується у порівнянні з теоретично розрахованим. Для інших домішок з атомним співвідношенням  $\text{Me}/\text{V}=0,05-0,20$  температура I ендоефекта падає на 10-30 К у порівнянні з немодифікованою VPO-композицією (табл. 2) і значення втрати маси знижується (але загальна втрата води при двох ендоефектах еквівалентна теоретично розрахованому значенню). Підвищення вмісту домішки ( $\text{Me}/\text{V}>0,2$ ) супроводжується зсувом даної температури до значення, яке характерне для базового VPO-зразка. На противагу з I ендоефектом температура II ендоефекта знижується на 20 К для  $\text{VPNiO}$ - і  $\text{VPAgO}$ -зразків, а також для композицій з усіма іншими домішками (виключення  $\text{VPZrO}$ -зразок з  $\text{Zr}/\text{V}=0,05$ , табл. 2).

Щодо  $\text{VPMoO}$ -зразків (рис. 6), то вплив домішки має різний характер у залежності від кількості іонів молібдену. Так, при співвідношенні  $\text{Mo}/\text{V}=0,10$  ендоефекти існують при більш низьких температурах, а екзоефекти – при вищих температурах, ніж для базової VPO-композиції. Зсув температури екзоефектів може бути пов'язаний з розкладом фази  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\text{MoO}_3$  (постійна втрата маси), яка утворюється при синтезі (розд. 2.1, рис. 3). При збільшенні вмісту домішки ( $\text{Mo}/\text{V}>0,10$ ) фаза прекурсорю катализатора не утворюється, тому II ендоефект зовсім відсутній, а інші ефекти мають значення температур на 20-115 К нижчі у порівнянні з базовим VPO-зразком. При введенні іонів лантану у VPO-композицію температура утворення  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -фази підвищується при зниженні температури її окиснення. Даний ефект можна пояснити частковим утворенням фази ортофосфату

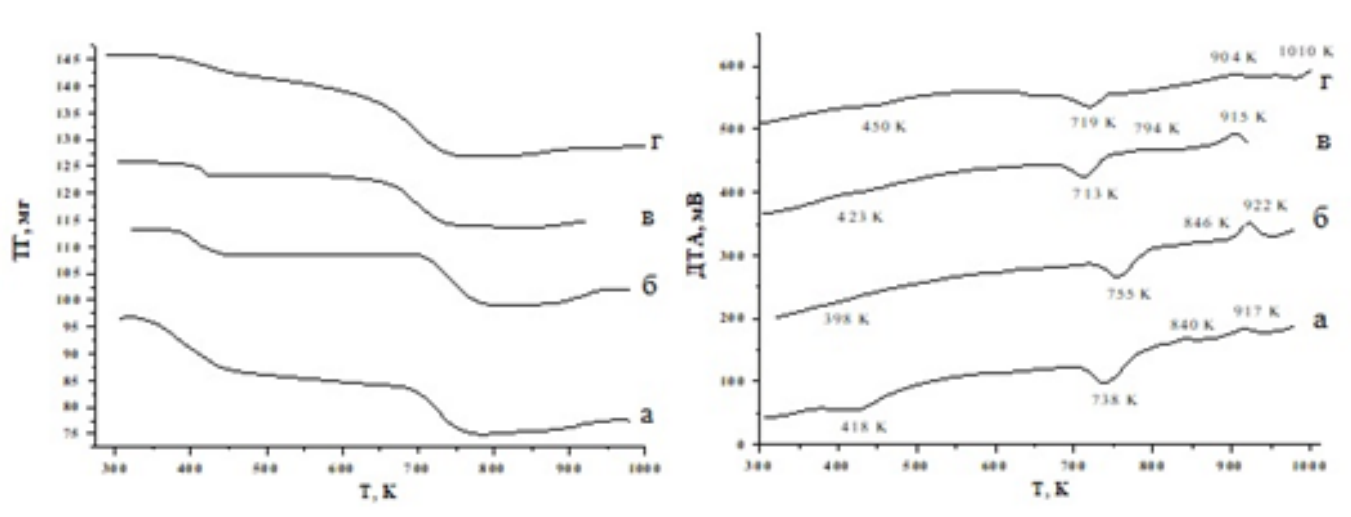


Рис. 5. Диференційний термічний аналіз VPO-композиції (а), VPFeO-зразка з Fe/V=0,05 (б), VPAgO-зразків з Ag/V=0,05 (в) і Ag/V=0,20 (г)

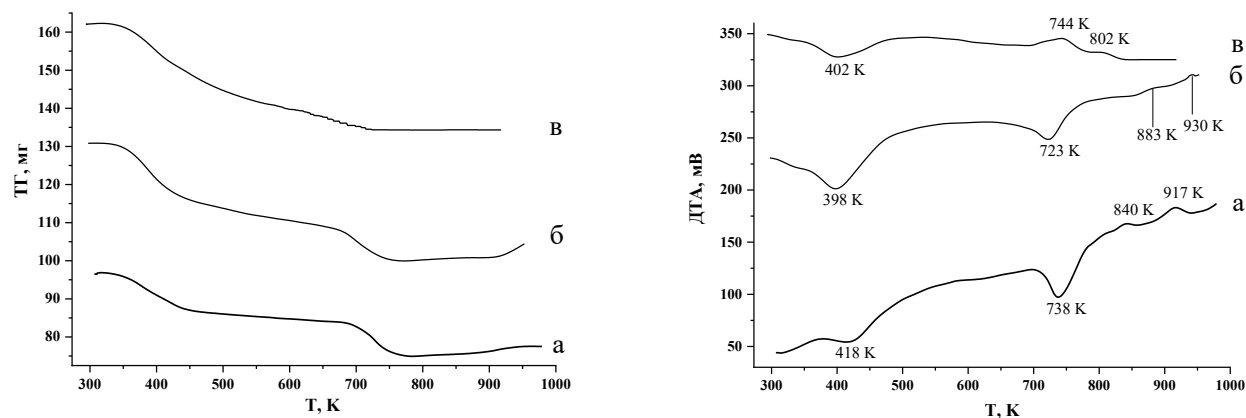


Рис. 6. Диференційний термічний аналіз VPO-композиції (а), VPMoO-зразків з Mo/V=0,10 (б) і Mo/V=0,30 (в)

ванадилу вже при синтезі (розд. 2.1, рис. 4). Ці факти показують, що каталізатори з даною домішкою мають дуже низький діапазон робочих температур. Підвищення температур обох екзо ефектів встановлено для VPWO-, VPTeO-зразків (табл. 2). Це означає, що процес активування даних композицій (перетворення  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  у  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) буде відбуватися при вищому температурному режимі. Даний факт має позитивний вплив, тому що зростає поріг процесу дезактивування каталізатора.

Зниження температури перетворення прекурсор у кристалічний пірофосфат ванадилу (I екзо ефект) спостерігається у випадку VPZrO- і VPNiO-зразків, але температура їхнього окиснення (II екзо ефект) у менш селективну фазу  $\text{VOPO}_4$  знижується також (у більшості випадків  $\Delta T < 373$  K). Даний факт необхідно враховувати при визначенні температури експлуатації цих каталізаторів, яка має бути нижчою, ніж у випадку базового VPO-зразка. Одночасно слід брати до уваги наявність

«гарячої точки» їх дезактивування, що може відбуватися досить швидко і негативно впливатиме на час стабільної роботи каталізатора.

З практичної точки зору найбільший інтерес має вплив домішок на температуру активування прекурсор – кристалізація каталітично активної фази пірофосфату ванадилу (I екзо ефект) та його окиснення в ортофосфат ванадилу (II екзо ефект), неселективна фаза каталізатора в окисленні *n*-пентану. Зрозуміло, що більш сприятливі умови для даного процесу – зниження температури I та збільшення температури II екзо ефектів, що дозволяє підвищити термін стабільної роботи каталітичного зразка без втрати його головних показників. Результати, які представлені в табл. 2, показують, що така позитивна комбінація спостерігається для VPMeO-зразків, промотованих домішками іонів Ti, Bi і Fe.



Таблиця 2. Результати дослідження VPO- та VPMoO-зразків методом диференційного термічного аналізу

Зразок	Me/V	Температура ефектів, К			
		I ендо	II ендо	I екзо	II екзо
VPO	-	418	738	840	917
VPMoO	0,10	398	723	883	930
	0,20	398	-	749	813
	0,30	402	-	744	802
VPFeO	0,05	398	755	846	922
	0,10	412	747	850	1000
	0,20	408	750	834	940
	0,30	416	736	825	943
	0,40	416	736	805	917
VPWO	0,05	416	746	950	970
	0,10	408	748	960	1050
	0,20	410	740	970	1044
	0,30	419	734	960	1050
VPTeO	0,05	406	741	869	938
	0,10	408	745	845	923
	0,20	410	749	840	921
VPTiO	0,05	410	740	832	953
	0,10	403	743	827	930
	0,20	403	747	820	957
VPLaO	0,10	403	747	856	907
	0,20	397	760	863	900
	0,40	402	757	873	907
VPBiO	0,05	387	708	803	977
	0,15	409	701	790	1013
	0,20	418	693	792	1008
	0,30	413	678	777	998
VPZrO	0,05	377	701	773	848
	0,10	390	711	813	937
	0,20	425	717	793	970
VPNiO	0,09	434	716	760	974
	0,18	444	713	783	867
	0,36	447	720	797	863
VPAgO	0,05	423	713	794	903
	0,10	438	717	803	900
	0,20	450	719	804	904

### 2.3. Результати ІЧС

Одержані ІЧ-спектри для синтезованих VPMoO-зразків (рис. 7) показують присутність смуг поглинання, які характерні для фосфатів ванадію [28, 29], а саме: 413-417 ( $\delta$  P-O), 675-687 ( $\delta$  V-O-P,  $\delta$  O-V-O), 975-976 ( $\nu$  V=O), 1050-1194 ( $\nu$  PO<sub>3</sub>), 1381-1382 ( $\delta$  P-OH), 1631-1637 ( $\delta$  H-O-H) см<sup>-1</sup>. При уведенні домішок спостерігається незначний зсув смуг поглинання зв'язку  $\nu$  PO<sub>3</sub> в ділянку коротких хвиль у порівнянні з непромотованим VPO-зразком. Даний факт може бути пов'язаний зі зменшенням довжини зв'язку даної групи. Модифікування VPO-композиції іонами La і Ti збі-

льшує інтенсивність смуг поглинання в області 413-1382 см<sup>-1</sup> з підвищенням вмісту домішок.

У випадку VPMoO-зразків підвищення вмісту іонів Mo супроводжується зниженням інтенсивності смуг поглинання, особливо в області 413-687 см<sup>-1</sup>. Одержані результати узгоджуються з даними РФА цих зразків, які показують, що збільшення вмісту іонів Mo у базовому VPO веде до утворення фази (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>), яка стає головною в даній композиції при атомному співвідношенні Mo/V=0,30. Треба відмітити, що, взагалі, для більшості VPMoO-зразків при збільшенні вмісту до

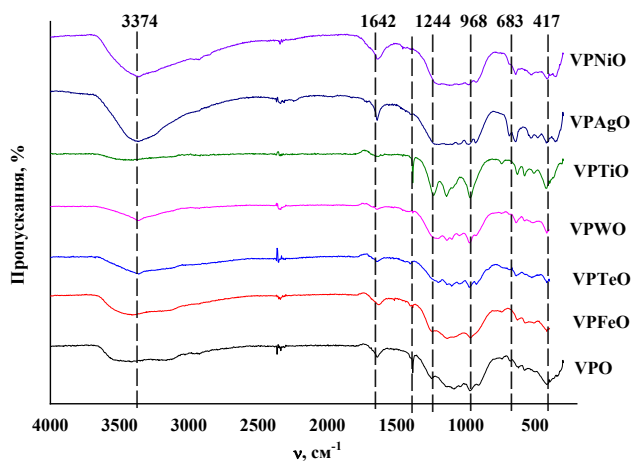


Рис. 7. Інфрачервоні спектри VPO- та VPMoO-зразків з  $Me/V=0,10$

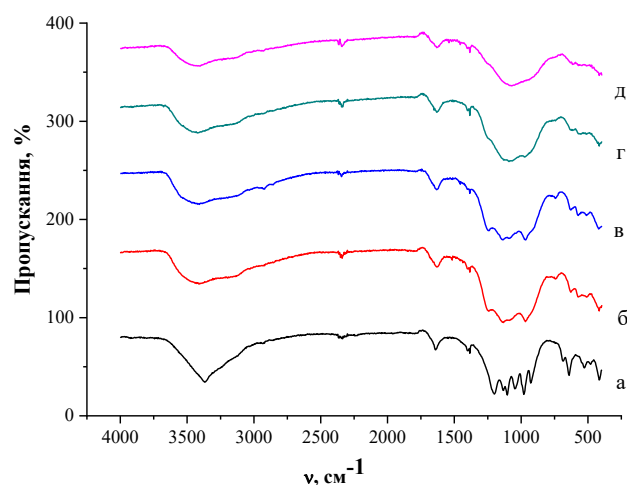


Рис. 8. Інфрачервоні спектри VPFoO-зразків: Fe/V=0,05 (а); Fe/V=0,10 (б); Fe/V=0,20 (в); Fe/V=0,30 (г); Fe/V=0,40 (д)

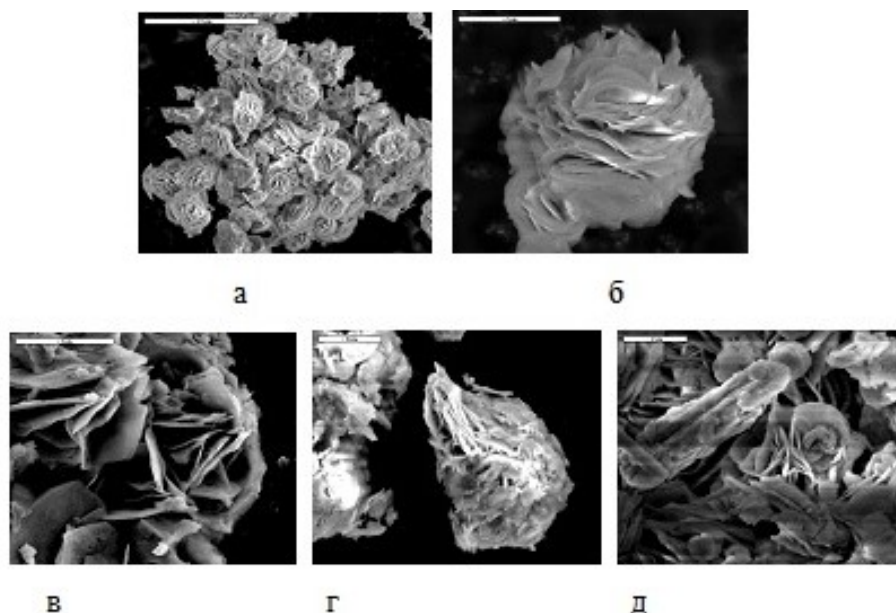


Рис. 9. Скануючі електронні мікрофотографії VPO-композиції (а, б) та VPMoO-зразків при співвідношенні  $Me/V=0,10$ : VPTiO (в), VPFoO (г), VPZrO (д)

мішки спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання, які характеризують  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фазу. Особливо чітко дана закономірність відмічається для VPTeO-, VPWO-, VPMoO- й VPFoO-зразків (рис. 8).

#### 2.4. Результати СЕМ

Дослідження морфології поверхні VPO-композиції методом СЕМ показує, що вона має вигляд пластинчатих трояндоподібних агрегатів з діаметром частинок 2-3 мкм (рис. 9, а) і подібна морфологія характерна для  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фази [1, 30, 31]. Уведення іонів Fe (при низькому вмісті)

W (при низькому вмісті), Ti, Bi, Zr, Ni і Ag у базовий VPO-зразок здійснює часткову деструкцію трояндоподібних кластерів із збереженням деяких їхніх фрагментів (рис. 9, в-д). Підвищення вмісту іонів Fe чи W у VPO-композиції повністю руйнує дану структуру.

У випадку VPTeO- і VPLaO-зразків спостерігається утворення більш подовжених кристалітів з більшою товщиною (рис. 10), що узгоджується з результатами РФА (табл. 1). Якщо для зразків з іонами Te характерно утворенням окремих потовщених пелюсток зі зменшенням їхнього розміру в одному вимірі, то у випадку модифікування іона



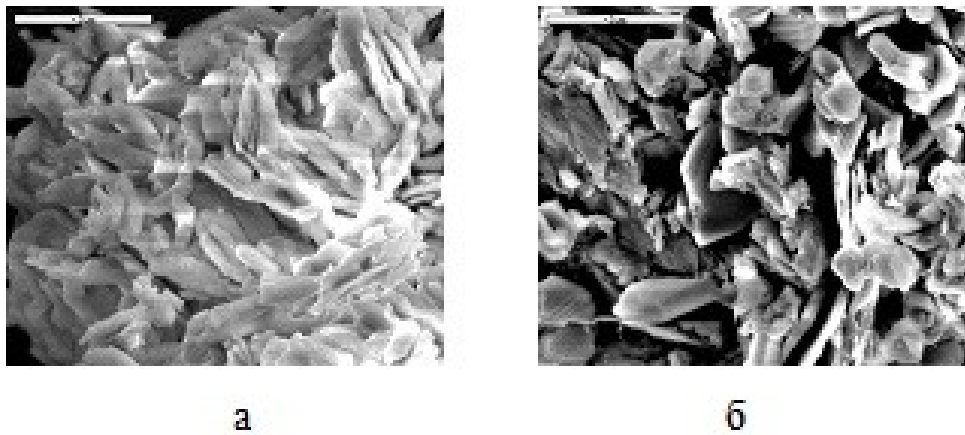


Рис. 10. Скануюча електронна мікрофотографія VPTeO- (а) та VPLaO- (б) зразків з співвідношенням  $Me/V=0,10$

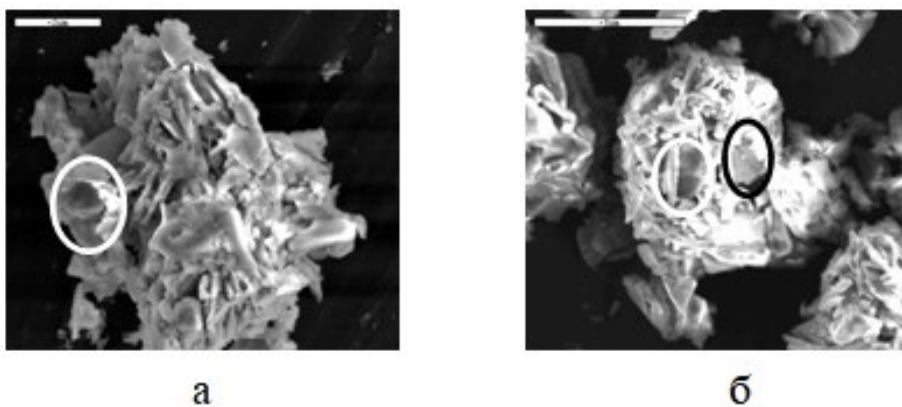


Рис. 11. Скануючі електронні мікрофотографії VPMoO-зразків з  $Me/V=0,10$  (а) та  $Me/V=0,20$  (б) співвідношеннями

Таблиця 3. Атомний вміст елементів в різних частинках VPMoO-зразків

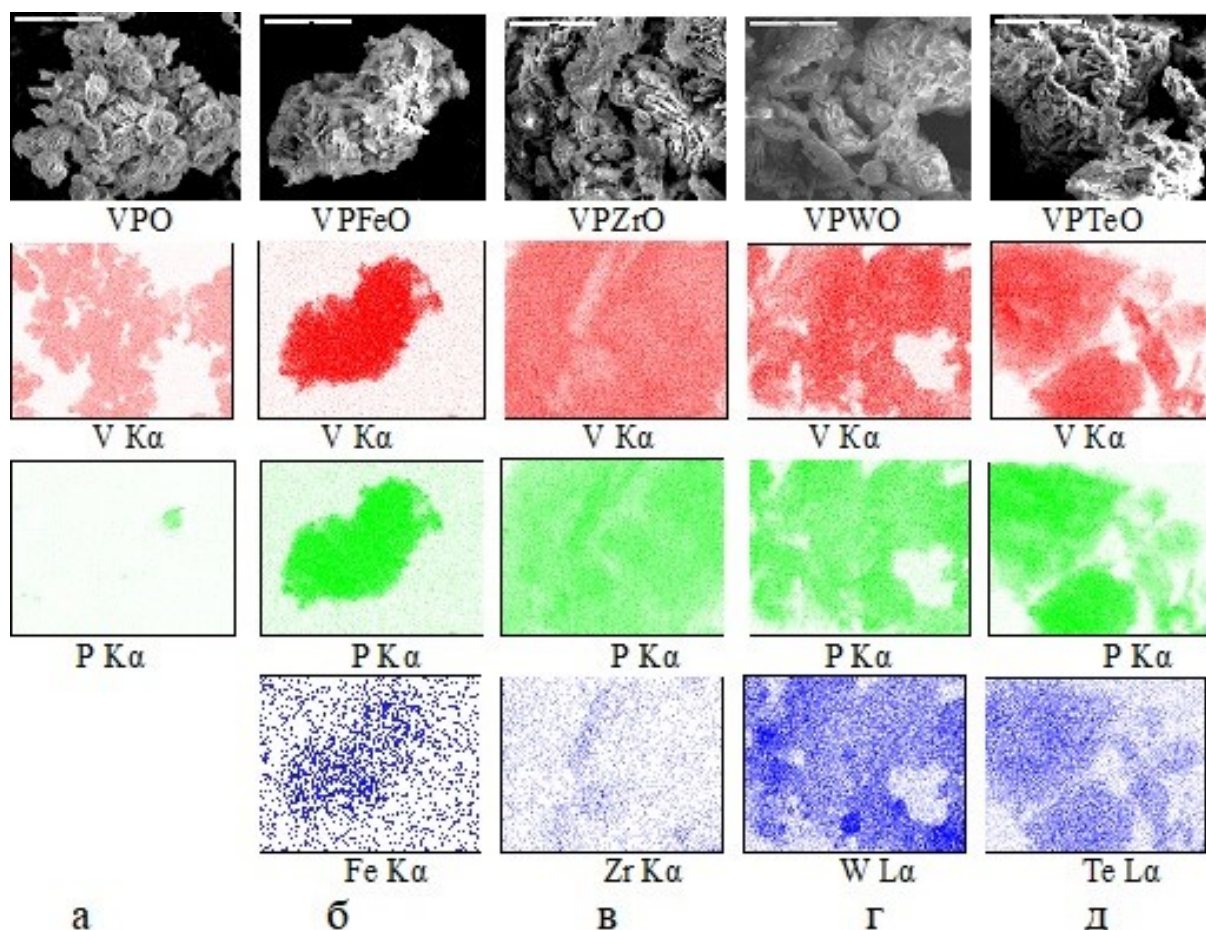
Mo/V = 0,1						Mo/V = 0,2					
Уся частинка			Щільний агломерат			Уся частинка			Щільний агломерат		
P	V	Mo	P	V	Mo	P	V	Mo	P	V	Mo
48,64	46,72	4,64	51,07	32,20	16,73	50,16	35,03	16,81	44,85	19,32	35,83

ми La відбувається формування інших за формою структур.

Для VPMoO-зразків встановлено утворення двох типів структур (рис. 11): 1) пластинчаста, яка подібна до базової VPO-композиції, але не утворює трояндоподібних агломератів, 2) агломерати щільної структури (рис. 11, в кружальцях). Останні щільні структури можуть асоціюватися з  $(NH_4)_3PO_4MoO_3$ -фазою, утворення якої встановлено методом РФА. Також дане припущення може бути підтверджено результатами енергодисперсного аналізу (табл. 3).

Дослідження VPMoO-зразків у характеристичному випромінюванні елементів, які входять до

їхнього складу, показує рівномірний розподіл усіх елементів для зразків модифікованих іонами Ni, Ag, Fe, Te (рис. 12, б, д). При уведенні іонів W, Ti, La, Bi і Zr спостерігається поява областей з більшою густиною даних елементів з одночасним зниженням вмісту іонів ванадію в тих самих місцях базової VPO-композиції (рис. 12, в, г). Такий ефект можна пояснити утворенням аморфної фази фосфату домішки, яка не визначається методом РФА. При цьому треба відмітити, що розподіл фосфору залишається незмінним. Аналогічна картина спостерігається для VPMoO-зразків, де встановлено формування  $(NH_4)_3PO_4MoO_3$ -фази (розд. 2.1, рис. 3).



**Рис. 12.** Скануючі електронні мікрофотографії та розподіл елементів VPO- (а) та  $VPMoO$ -зразків з  $Me/V=0,10$  співвідношенням: VPFeO (б), VPZrO (в), VPWO (г), VPTeO (д)

### 2.5. Результати РФЕС

Дослідження синтезованих  $VPMoO$ -зразків методом РФЕС показує, що введення домішок практично не впливає на енергію зв'язку P 2р-електронів (133,6-133,9 eV), тоді як значення енергій зв'язків V 2р<sub>3/2</sub>- і O 1s-електронів змінюються (табл. 4). Енергія зв'язку V 2р-електронів збільшується практично після введення всіх домішок (виключенням є VPBiO-зразок при низькому вмісті іонів Ві) до 0,5 eV (максимальне значення). В той самий час значення енергії зв'язку O 1s-електронів змінюється в діапазоні  $\pm 0,5$  eV у порівнянні з базовою VPO-композицією. Зміна значень даних величин у  $VPMoO$ -зразках може бути пов'язана з перерозподілом електронної густини на V-O-групах. Розраховані ступені окиснення ванадію можуть підтверджувати даний факт. Значення цієї величини, які наведені в таблиці 4, показують, що введення домішок сприяє підвищенню ступеню окиснення ванадію від 4,10 до 4,57. Виключенням є зразки з домішками іонів телуру і VPFeO- зразок з  $Fe/V = 0,05$ , де ступінь окиснення ванадію зменшується. Відомо, що зміна окислювального стану

ванадію може впливати на швидкість окиснення алкану [1, 13, 19, 33-35].

Результати РФЕС (табл. 4) також показують, що введення домішок впливає на співвідношення P/V і  $O/(V+P+Me)$  на поверхні  $VPMoO$ -каталізаторів. Величина P/V підвищується у випадку всіх зразків, за винятком композицій VPTeO ( $Te/V=0,05; 0,1$ ) і VPFeO ( $Fe/V=0,05$ ). Відомо (наприклад [1, 5, 36, 37]), що деактивація VPO-каталізатора в окисленні *n*-бутану пов'язана з втратою фосфору, тому підвищення його вмісту на поверхні  $VPMoO$ -композицій може позитивно впливати на строк їхнього використання. Збільшення співвідношення  $O/(V+P+Me)$  для всіх зразків після введення домішок можна пояснити тим фактом, що зростання ступеня окиснення ванадію і утворення кристаліту чи аморфного фосфату домішки (дивись вище) веде до збільшення вмісту поверхневого кисню.

З іншого боку, зміни значень енергій зв'язків V 2р<sub>3/2</sub>- і O 1s-електронів, співвідношень P/V і  $O/(V+P+Me)$  на поверхні  $VPMoO$ -зразків при введенні домішок можуть впливати на їхні кислотно-

Таблиця 4. Результати дослідження VPMeO-зразків методом РФЕС

Зразок	Me/V, атомне співвід- ношення	Енергія зв'язку електронів, eВ			Ступінь окиснення ванадію*	(P/V) <sub>s</sub>	O/(V+P+Me) <sub>s</sub>
		V2p <sub>3/2</sub>	P 2p	O 1s			
VPO	-	517,2	133,8	531,5	4,10	1,37	1,90
VPMoO	0,10	517,5	133,7	531,1	4,57	1,47	3,12
	0,20	517,3	133,7	531,0	4,50	1,49	3,05
	0,30	517,3	133,7	530,9	4,57	1,49	2,98
VPFeO	0,05	517,2	133,6	531,8	3,89	1,30	3,22
	0,10	517,5	133,9	531,7	4,16	1,38	2,61
	0,20	517,6	133,9	531,7	4,23	1,55	2,78
	0,30	517,7	133,6	531,5	4,44	1,71	3,30
VPWO	0,05	517,3	133,9	531,3	4,30	1,50	2,96
	0,10	517,3	133,9	531,0	4,50	1,72	2,98
	0,20	517,3	134,0	531,0	4,50	2,16	2,90
	0,30	517,4	134,0	531,2	4,44	2,06	3,18
VPTeO	0,05	517,3	133,6	531,9	3,89	1,28	2,98
	0,10	517,4	133,7	532,0	3,89	1,31	2,78
	0,20	517,2	133,7	532,0	3,76	1,62	3,10
VPTiO	0,05	517,3	133,9	531,5	4,16	1,41	3,34
	0,10	517,4	133,9	531,6	4,16	1,52	3,05
	0,20	517,2	133,8	531,5	4,10	1,61	2,90
VPLaO	0,10	517,4	133,7	531,6	4,16	1,60	3,02
	0,20	517,3	133,7	531,5	4,16	1,78	2,92
	0,40	517,5	133,9	531,7	4,16	1,42	2,90
VPBiO	0,05	517,1	133,7	531,5	4,03	1,43	2,78
	0,10	517,2	133,8	531,2	4,03	1,48	3,02
	0,15	517,1	133,9	531,3	4,16	1,52	3,12
	0,20	517,4	133,9	531,3	4,37	1,55	3,06
	0,30	517,3	133,7	531,5	4,16	1,68	2,96
VPZrO	0,05	517,4	133,8	531,5	4,23	1,67	2,95
	0,15	517,3	133,6	531,5	4,16	1,86	3,03
	0,20	517,4	133,7	531,7	4,03	1,99	2,97
VPNiO	0,09	517,3	133,6	531,5	4,16	1,43	3,12
	0,18	517,4	133,7	531,8	3,98	1,48	3,11
	0,36	517,3	133,7	531,7	3,98	1,52	3,00
VPAgO	0,05	517,4	133,9	531,8	3,98	1,49	3,15
	0,10	517,3	133,7	531,6	4,03	1,67	3,12
	0,20	517,2	133,8	531,5	4,03	1,78	3,11

\*Ступінь окиснення ванадію розраховано за формулою, яка запропонована в роботі [32] для VO<sub>x</sub> компонентів:  $n^+ = 13,82 - 0,68 [E_{зв. O(1s)} - E_{зв. V(2p_{3/2})}]$ , де  $n^+$  - ступінь окиснення ванадію;  $E_{зв. O(1s)}$  - енергія зв'язку O 1s-електронів, eВ;  $E_{зв. V(2p_{3/2})}$  - енергія зв'язку V 2p<sub>3/2</sub>-електронів, eВ.

основні властивості, що було показано в роботах [1, 14, 21, 33]. Даний факт визначає активність і селективність  $VPMeO$ -каталізаторів в реакції окиснення алканів. Тому наступний розділ присвячений визначенню кислотних властивостей синтезованих зразків.

### 2.6. Дослідження кислотних властивостей поверхні $VPMeO$ -зразків

Для визначення кислотно-основних характеристик на якісному рівні було використано тестову реакцію перетворення МБОЛ [25]. В якості об'єктів дослідження були використані  $VPBiO$ -зразки. Було встановлено, що продуктами реакції перетворення МБОЛ є 3-метил-3-бутен-1-ін (МБІН) та 3-метил-2-бутен-2-аль (МБАЛ), що свідчить про кислотний характер поверхні зразків. Дані продукти характеризують наявність кислотних центрів Льюїса та Бренстеда, відповідно. Результати дослідження кислотних властивостей  $VPO$ - та  $VPBiO$ -зразків даним методом представлені в табл. 5. Одержані дані показують, що модифікування базової  $VPO$ -композиції іонами  $Bi$  веде до зміни селективності утворення МБІН та МБАЛ, тобто співвідношення кислотних центрів Льюїса та Бренстеда на поверхні зразків. Як можна бачити з цієї таблиці, вплив домішки бісмуту на дану характеристику  $VPO$ -зразка має екстремальний характер. Зі збільшенням вмісту домішки до  $Bi/V=0,15$  селективність утворення МБІН (кислотність Льюїса) збільшується, а селективність по МБАЛ (кислотність Бренстеда) зменшується. При подальшому підвищенні вмісту даних іонів спо-

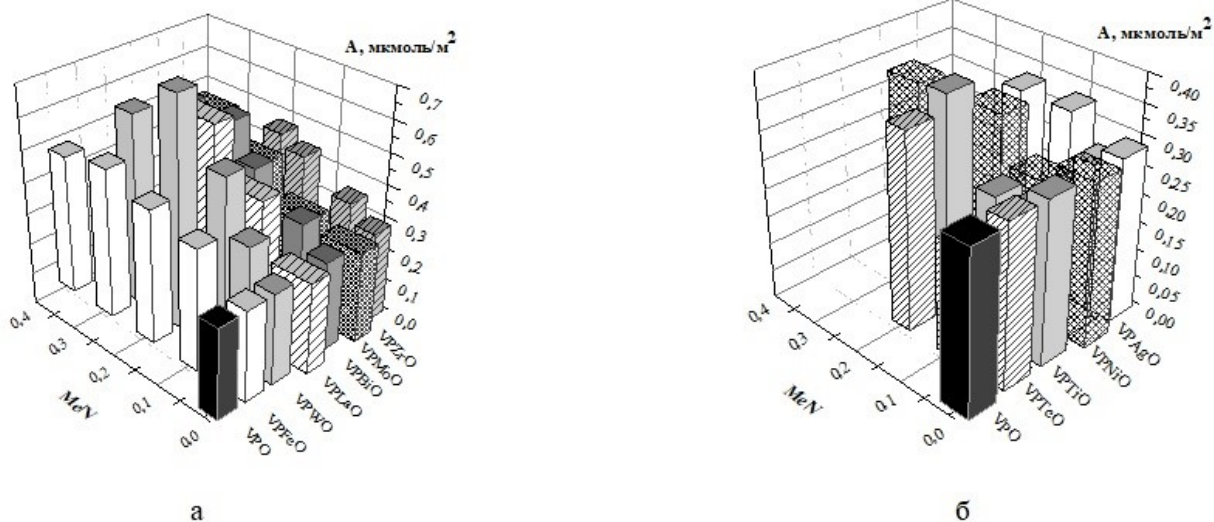
стерігається зворотня картина: кислотність Бренстеда зростає, а кислотність Льюїса падає. Зрозуміло, що одержані результати тільки якісно демонструють зміни кислотних властивостей  $VPO$ -системи при уведенні домішки бісмуту.

Для оцінювання кількісних змін кислотних характеристик поверхні  $VPMeO$ -зразків був проведений метод адсорбції піридину (загальна кислотність) і 2,6-диметилпіридину (кількість центрів Бренстеда), результати якого представлені на рис. 13, 14. Одержані дані показують, що при низькому вмісті домішок ( $Me/V=0,05-0,1$ ) іонів  $Fe$  (рис. 13, а),  $Te$ ,  $Ti$ ,  $Ni$  і  $Ag$  (рис. 13, б) зменшується загальна кількість кислотних центрів. В той же час підвищення їхньої кількості в  $VPMeO$ -каталізаторі веде до збільшення кислотності його поверхні у порівнянні з базовою  $VPO$ -композицією. Уведення інших домішок супроводжується підвищенням кількості кислотних центрів на поверхні зразків при всіх значеннях їхнього вмісту (рис. 13, а).

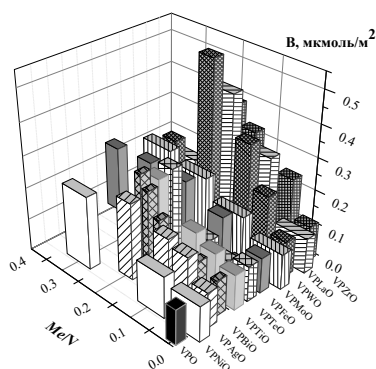
Результати адсорбції 2,6-диметилпіридину на поверхні синтезованих зразків представлені на рис. 14. Як можна бачити з даного рисунка, при уведенні домішок кількість кислотних центрів Бренстеда зростає, виключенням є зразки  $VPFeO$  і  $VPTeO$  з  $Me/V=0,05$ . Даний факт може бути пов'язаний з підвищенням співвідношення  $P/V$  на поверхні  $VPMeO$ -композицій (рис. 15). Наявність надлишку фосфору на каталітичній поверхні (табл. 4) може утворюватися за рахунок формування додаткових  $POH$ -груп, які визначають збільшення концентрації Бренстедівської кислотності.

Таблиця 5. Кислотні характеристики  $VPBiO$ -каталізаторів

Зразок	Атомне співвідношення $Bi/V$	Перетворення МБОЛ*		
		Конверсія %	Селективність, %	
			МБІН	МБАЛ
$VPO$	0	64	87	13
$VPBiO$	0,050	80	88	12
	0,075	77	90	10
	0,100	79	90	10
	0,150	68	97	3
	0,170	72	96	4
	0,200	63	93	7
	0,250	61	89	11
	0,300	55	88	12
	0,350	49	82	18

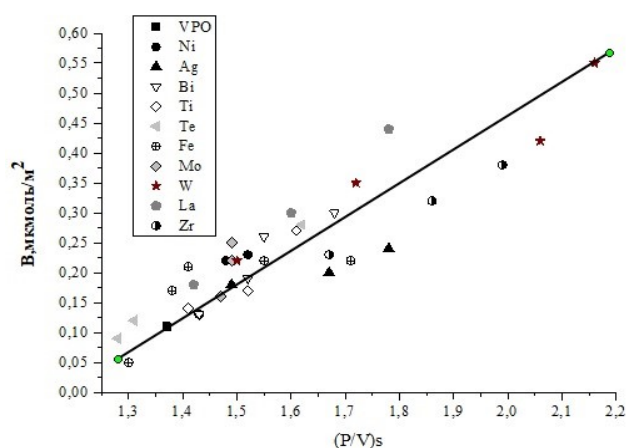


**Рис. 13.** Залежність загального числа кислотних центрів (А) від атомного співвідношення  $Me/V$  в  $VPMoO$ -зразках



**Рис. 14.** Залежність кількості адсорбованого 2,6-диметилпіридину (центрів Бренстеда - В) від атомного співвідношення  $Me/V$  в  $VPMoO$ -зразках

Розрахована концентрація центрів Льюїса на поверхні  $VPMoO$ -композицій зменшується майже на половину для одних зразків і збільшується для інших зразків у порівнянні з базовим  $VPO$  (рис. 16). Модифікування іонами  $Te$ ,  $Ti$ ,  $La$ ,  $Zr$ ,  $Ni$ ,  $Ag$  (при всіх  $Me/V$  співвідношеннях) сприяє стабільному зменшенню кількості центрів такого типу. У випадку домішок іонів  $Mo$ ,  $Fe$ ,  $W$  зниження вмісту кислотних центрів Льюїса було встановлено тільки при низькій концентрації домішок у  $VPO$ -зразку. Підвищення вмісту даних домішок супроводжується зростанням числа кислотних центрів Льюїса (у випадку домішки  $Bi$  цей факт спостерігається для всіх його концентрацій). Певної кореляції вмісту кислотних центрів Льюїса на поверхні



**Рис. 15.** Залежність кількості адсорбованого 2,6-диметилпіридину (центрів Бренстеда - В) від атомного співвідношення  $P/V$  на поверхні  $VPMoO$ -зразків

зразків з їхніми фізико-хімічними параметрами встановити не вдалося. Якщо взяти до уваги, що роль кислотних центрів Льюїса можуть грати іони  $Me$ -домішок, кисень з різною електронною густиною (дивись результати РФЕС про енергію зв'язку  $O\ 1s$ -електронів і їхній поверхневий вміст, представлений в табл. 4) і ванадій в різному ступеню окиснення (дивись табл. 4), то може бути зрозумілою відсутність простої залежності кислотності Льюїса від фізико-хімічних властивостей  $VPMoO$ -каталізаторів.

Результати даного дослідження показують, що модифікування  $VPO$ -композиції домішками різної природи змінює кислотні властивості її поверхні. Необхідно відмітити, що вплив кислотних властивостей  $VPMoO$ -каталізаторів на селективність



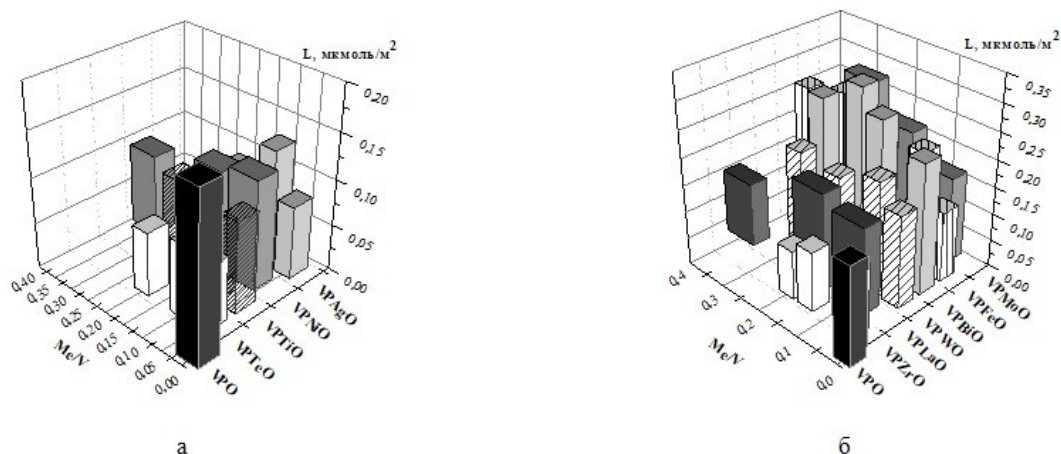


Рис. 16. Залежність кількості центрів Льюїса (L) від атомного співвідношення  $Me/V$  на поверхні  $VPMoO$ -зразків

утворення МА в окисненні *n*-бутану і селективність утворення МА, ФА, ЦА в окисненні *n*-пентану був встановлений в роботах [38-40]. Таким чином, в наступному розділі буде розглянутий вплив домішок іонів Fe, Mo, Te, W, Ni, Ti, La, Bi, Zr, Ag на каталітичні властивості  $VPO$ -композиції в парціальному окисненні *n*-пентану.

### 2.7. Каталітичні дослідження $VPMoO$ -зразків

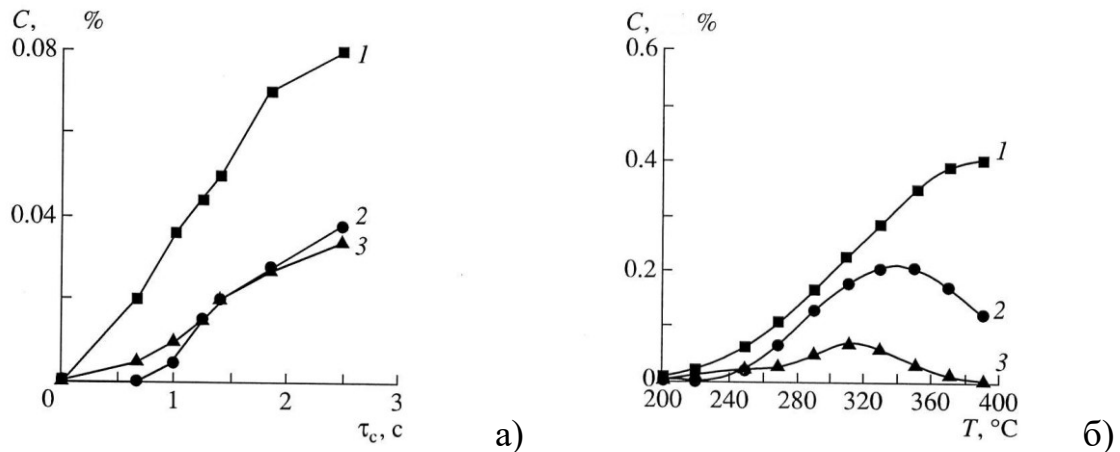
Головними продуктами парціального окиснення *n*-пентану на  $VPO$ -каталізаторі є МА, ФА та ЦА. Також присутні оксиди вуглецю і в незначних кількостях оцтова й акрилова кислоти. З головних продуктів реакції в першу чергу утворюються МА і ЦА, а ФА з'являється при більшому значенні часу контакту ( $\tau_k$ , рис. 17, а). У всьому вивченому діапазоні температур (200-420 °С) концентрація МА в продуктах реакції перевищує вміст ФА (рис. 17, б). Як можна бачити з результатів на рис. 17, б залежність концентрації ЦА і ФА від температури має екстремальний характер, при цьому для першого з них максимум спостерігається при більш низькій температурі. Таке значення концентрації ЦА (310-320 °С) можна пояснити тим, що з підвищенням температури він окиснюється з утворенням МА. У випадку ФА наявність максимуму при 350-360 °С пояснити окисненням даного ангідриду важко. Відомо [41, 42], що утворення ФА з максимальною селективністю в окисненні *o*-ксилолу іде при значно вищій температурі.

Уведення домішок в  $VPO$ -композицію впливає на конверсію *n*-пентану, а також на питому швидкість його окиснення. Встановлена залежність між питомою швидкістю окиснення вуглеводню й енергією зв'язку  $O\ 1s$ -електронів в  $VPMoO$ -зразках. Аналіз цієї залежності проведений для каталізаторів з різними за природою домішками при співвід-

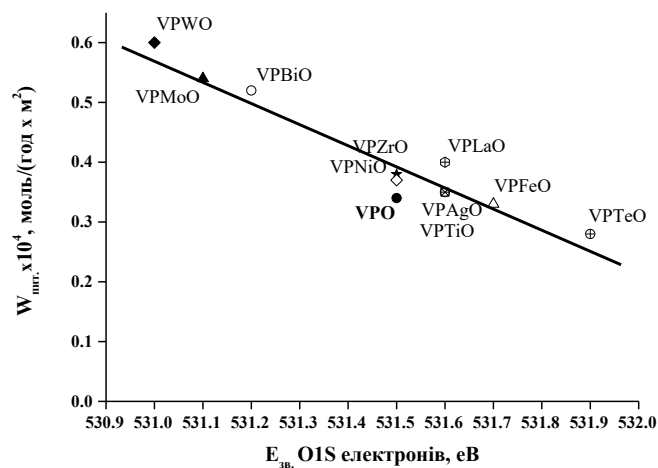
ношенні  $Me/V=0,10$ , в яких, згідно результатам РФА, головною фазою є  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$  (розділ 2.1) – прекурсор активного компонента каталізатора  $(VO)_2P_2O_7$ . Як можна бачити з представлених даних (рис. 18) спостерігається практично прямолінійне зростання питомої швидкості при зниженні ефективного негативного заряду на атомі кисню поверхні  $VPMoO$ -зразків. Для зразків з домішками іонів W, Te, Ti, Zr, Ni і Ag, де головною фазою прекурсором є  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$  при всіх значеннях їхньої концентрації, також присутня аналогічна залежність.

Щодо модифікування  $VPO$ -композиції іонами Mo, то дана залежність є більш складною. Заміна головної  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фази у каталізаторі на  $(NH_4)_3PO_4MoO_3$ -фазу, яка утворюється при введенні даної домішки (при  $Mo/V < 0,10$ ), веде до зниження питомої швидкості окиснення вуглеводню навіть при зменшенні енергії зв'язку  $O\ 1s$ -електронів зі збільшенням вмісту іонів Mo. Інша картина спостерігається для  $VPLaO$ -зразків. Модифікування іонами лантану сприяє утворенню фази п'ятивалентного ванадію – ортофосфату ванаділу  $VOPO_4$ , яка активна в окисненні *n*-бутану та неспецифічна в окисненні *n*-пентану. При цьому спостерігається підвищення питомої швидкості окиснення алкану при збільшенні значень енергії зв'язку  $O\ 1s$ -електронів на поверхні  $VPLaO$ -зразків. Наявність у фазі іонів  $V^{5+}$  робить перерозподіл електронної густини та зміщує її від атома кисню до атома ванадію, що й визначає збільшення енергії зв'язку  $O\ 1s$ -електронів. Таким чином, одержані дані показують, що при введенні домішок до базової  $VPO$ -композиції без зміни фазового складу ( $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ ) питома швидкість окиснення *n*-пентану визначається енергією зв'язку  $O\ 1s$ -електронів на її поверхні.





**Рис. 17.** а) Залежність концентрації МА (1), ФА (2) та ЦА (3) в продуктах при окисненні *n*-пентану при 280 °С на VPBiO-каталізаторі ( $Bi/V=0,1$ ) від часу контакту  $\tau_c$ ; б) залежність концентрації МА (1), ФА (2) та ЦА (3) в продуктах при окисненні *n*-пентану на VPBiO-каталізаторі ( $Bi/V=0,1$ ) від температури реакції (час контакту – 1,4 с).



**Рис. 18.** Залежність питомої швидкості окиснення *n*-пентану від енергії зв'язку O 1s-електронів поверхні каталізаторів, які містять у своєму складі різні домішки елементів ( $Me/V=0,10$ ).

Встановлено, що селективність утворення ангідридів залежить від кислотних властивостей поверхні VPMeO-композиції. Утворення ЦА залежить як від вмісту кислотних центрів Бренстеда, так і загальної кількості кислотних центрів на поверхні каталітичного зразка. Однак, аналіз одержаних результатів при дослідженні достатньої кількості VPMeO-зразків показує, що при використанні в якості одного з параметрів – загальної кількості кислотних центрів, кореляції є вищі (рис. 19, а), ніж при застосуванні в якості параметру тільки кількості кислотних центрів Бренстеда (рис. 19, б). Відомо, що ізомеризації нормального парафіну сприяє підвищення кислотності поверхні зразків, тому використання в якості вихідної сировини – ізо-пентану, при його окисненні на VPO-каталізаторах, дозволяє значно підвищити селективність утворення ЦА, що було експериментально підтверджено роботами інших дослідників [43].

Треба зазначити, що максимальна селективність за ЦА досягається при більш низьких температурах, ніж за МА чи ФА, як було показано вище (рис. 17, б). Подальше підвищення температури реакції сприяє відщепленню метильної групи та утворенню МА.

Співставлення значень селективності утворення МА та ФА з даними по кислотним властивостям поверхні VPMeO-каталізаторів, які були одержані раніше методом селективного перетворення МБОЛ [44], показує наявність кореляції між даними параметрами (рис. 20, а). З рисунку видно, що селективність за МА знижується зі збільшенням селективності утворення МБН, яка характеризує наявність кислотних центрів Льюїса, тоді як селективність за ФА зростає. Також така залежність підтверджується при дослідженні кислотних властивостей поверхні зразків по адсорбції піридину та 2,6-диметилпіридину (рис. 20, б).

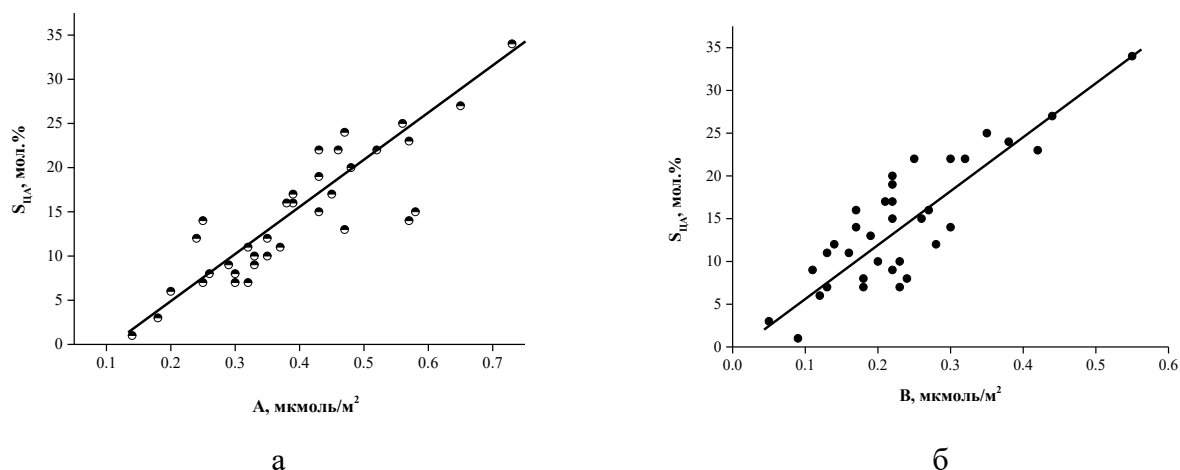


Рис. 19. Залежність селективності утворення цитраконового ангідриду від загальної кількості кислотних центрів (а) і від кількості кислотних центрів Бренстеда (б) на поверхні  $VPMeO$ -каталізаторів

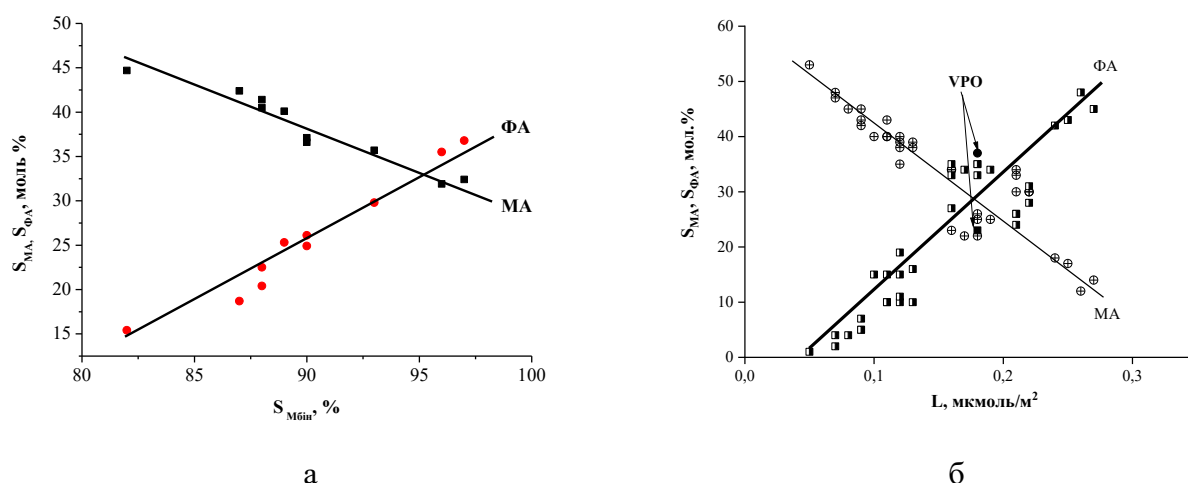


Рис. 20. а) Залежність селективності утворення МА і ФА при окисненні  $n$ -пентану на  $VPBiO$ -каталізаторах від селективності утворення 3-метил-3-бутен-1-іну (МБІН) при перетворенні 2-метил-3-бутін-2-олу (МБОЛ) на даних зразках; б) залежність селективності утворення МА і ФА від кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні  $VPMeO$ -каталізаторів

Таким чином, представлені дані свідчать, що збільшення кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні  $VPMeO$ -каталізаторів дозволяє підвищити селективність утворення ФА. Необхідно відмітити, що встановлена залежність знаходиться в рамках прийнятої нами концепції механізму утворення ФА за реакцією Дільса-Альдера між МА та ненасиченими вуглеводнями  $C_4$  [39, 40].

### 3. Висновки

Встановлено, що уведення іонів Fe, Te, W, Ni, Ti, Bi, Zr і Ag до базової VPO-композиції не змінює фазовий склад і утворення  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$  було визначено (виключенням є зразки  $VPMoO$  і  $VPLaO$ ). У випадку  $VPMoO$ -зразків встановлено утворення  $(NH_4)_3PO_4MoO_3$ -фази також, що підтверджують дані СЕМ. Модифікування домішками зменшує інтенсивність (001) і (130) головних реф-

лексів  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фази (виключенням є  $VPFeO$ -зразки з низьким вмістом іонів Fe). В той же час домішки впливають на співвідношення інтенсивності рефлексів (001)/(130). У випадку іонів Mo, W, Te, La, Bi і Ag дане співвідношення збільшується, але для іонів Fe, Ti, Zr і Ni воно знижується. Розмір кристалітів  $VPMeO$ -зразків після уведення домішок, головним чином, збільшується і тільки для зразків з іонами Ti і Ni спостерігалось зменшення даної величини.

Результати СЕМ показали, що уведення іонів Te і La до базового VPO-зразка сприяє деструкції трояндоподібних агломератів, які характерні для даної композиції. Рівномірний розподіл атомів домішок у базовій матриці спостерігався для Fe, Te, Ni і Ag, але у випадку домішок іонів W, Ti, La, Bi і Zr підтверджено утворення їхніх фосфатів

(зниження густини розподілу атомів V на місцях з підвищеною густиною атомів домішки).

Спостерігалось зменшення I екзотермічного ефекту, який пов'язаний з утворенням кристаліту  $(VO)_2P_2O_7$  (активної фази у селективному окисненні алканів) для всіх домішок (винятком є іони W і Te), що дозволяє знизити температуру активації каталізатора при його експлуатації. Також встановлено для всіх домішок (за винятком Zr і Ni), що підвищення температури II екзо ефекту пов'язано з утворенням менш селективної фази  $VOPO_4$ , що визначає можливість використання більш термічно стабільного каталізатора у промислових умовах.

Результати РФЕС показали, що введення домішок майже не впливає на енергію зв'язку P 2p-електронів, але змінює енергії зв'язків V 2p<sub>3/2</sub>- і O 1s-електронів, що впливає на швидкість окиснення n-пентану. Розрахунок ступеня окиснення іонів ванадію показує, що їхнє значення підвищується, виключенням є Te, Ag і Ni (при високому вмісті у каталізаторі). Встановлено, що модифікування домішками веде до збільшення співвідношення P/V на поверхні  $VPMeO$ -зразків, яке може грати позитивну роль в підвищенні строку стабільної експлуатації каталізатора (зниження каталітичної ефективності пов'язано з видаленням фосфору з поверхні каталізатора під час його використання). Також збільшення співвідношення P/V супроводжується зростанням кількості кислотних центрів Бренстеда (кореляція між двома характеристиками встановлена), що може впливати на селективність утворення МА і ФА в окисненні n-бутану і n-пентану. Зміна вмісту кислотних центрів Льюїса на поверхні  $VPMeO$ -зразків має більш комплексну залежність, як то природа домішки та її вміст у базовій композиції, яка може бути пов'язана з чисельними факторами, що визначають дану кислотність.

## References

1. Centi G., Trifiro F., Ebner J., Franchetti V.M. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from  $C_4$  hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide. *Chemical Reviews*. 1988. V.88 (1). 55-80.
2. Zazhigalov V.A., López Nieto J., Solsona B., Komashko G.A., Bacherikova I.V., Stoch J. Modification of VPO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1999. V. 35. 275-279.
3. Agüero A., Sneed R.P.A., Volta J.C. Selective oxidation on vanadyl phosphate catalysts: oxidation of linear and branched alkanes. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1988. V.41. 353-359.
4. Centi G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of  $C_4$ - $C_5$  alkanes. *Chemical Engineering Science*. 1990. V.45 (8). 2589-2596.
5. Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I., Kung H.H. Selectivity patterns in alkane oxidation over  $Mg_3(VO_4)_2MgO$ ,  $Mg_2V_2O_7$ , and  $(VO)_2P_2O_7$ . *Journal of Catalysis*. 1993. V.140 (1). 226-242.
6. Gribot-Perrin N., Volta J.C., Burrows A., Kiely C., Gubelmann-Bonneau M. On the role of microstructure of vanadium phosphorus oxides for propane oxidation to acrylic acid. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996. V.101. 1205-1214.
7. Busca G., Centi G. Surface dynamics of adsorbed species on heterogeneous oxidation catalysts: evidence from the oxidation of  $C_4$  and  $C_5$  alkanes on vanadyl pyrophosphate. *Journal of the American Chemical Society*. 1989. V.111 (1). 46-54.
8. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A., Grzybowski B. Effect of additives to VPO system on its properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane. *Polish journal of chemistry*. 2003. V.77. 909-915.
9. Lopez Nieto J.M., Zazhigalov V.A., Solsona B., Bacherikova I.V. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-phosphorous oxide catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. V.130. 1853-1858.
10. Cavani F., Colombo A., Trifiro F. The effect of cobalt and iron dopants on the catalytic behavior of V/P/O catalysts in the selective oxidation of n-pentane to maleic and phthalic anhydrides. *Catalysis Letters*. 1997. V.43 (3-4). 241-247.
11. Martin A., Bentrup U., Wolf G. The effect of alkali metal promotion on vanadium-containing catalysts in the vapour phase oxidation of methyl aromatics to the corresponding aldehydes. *Applied Catalysis*. 2002. V.227 (1-2). 131-142.
12. Govender N., Friedrich H.B., van Vuuren M.J. Controlling factors in the selective conversion of n-butane over promoted VPO catalysts at low temperature. *Catalysis Today*. 2004. V.97 (4). 315-324.
13. Taufiq-Yap Y.H., Tan K.P., Waugh K.C., Hussein M.Z., Ramli I., Abdul Rahman M.B. Bismuth-modified vanadyl pyrophosphate catalysts. *Catalysis Letters*. 2003. V.89 (1-2). 87-93.
14. Thomas L., Tanner R., Gill P., Wells R., Bailie J.E., Kelly G., Jackson S.D., Hutchings G. Aldol condensation reactions of acetone over alkali-modified vanadium phosphate catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2002. V.4. 4555-4560.
15. Sajip S., Bartley J.K., Burrows A., Rhodes C., Volta J.C., Kiely C.J., Hutchings G.J. Structural transformation sequence occurring during the activation under n-butane-air of a cobalt-doped vanadium phosphate hemihydrate precursor for mild oxidation to maleic anhydride. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001. V.3. 2143-2147.

16. Xu L., Chen X., Ji W., Yan Q., Chen Y. Influence of the way of preparing vanadium phosphorus oxide (VPO) precursor and introducing multi-additives on the reaction performance. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2002. V.76 (2). 335-341.
17. Datta A., Agarwal M., Dasgupta S., Kelkar R.Y. Novel platinum incorporated vanadium phosphates and their catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis*. 2003. V.198. 205-214.
18. De Farias A.M.D., Gonzalez W.A., Pries de Oliveira P.G., Eon J.C., Herrmann J.M., Aouine M., Lorient S., Volta J.C. Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Journal of Catalysis*. 2002. V.208 (1). 238-246.
19. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Pyatniskaya A.I., Komashko G.A., Belousov V.M. Properties of cobalt-promoted  $(VO)_2P_2O_7$  in the oxidation of butane. *Applied Catalysis*. 1993. V.96 (1). 135-150.
20. Zazhigalov V.A., Mikhailyuk V.D., Stoch J., Bacherikova I.V., Golovaty V.G., Shabel'nikov V.P. Effect of chemical modification of VPO catalysts on their acid-base and catalytic properties in the oxidation of the n-pentane. *Theoretical and Experimental Chemistry volume*. 1996. V.32 (3). 164-166.
21. Zazhigalov V.A. Effect of bismuth additives on the properties of vanadium-phosphorous oxide catalyst in the partial oxidation of n-pentane. *Kinetics and Catalysis*. 2002. V.43 (4). 514-524.
22. Campisi S., Ferri M., Chan-Thaw C.E., Sanchez Trujillo F.J., Motta D., Tabanelli T., Dimitratos N., Villa A. Metal-support cooperative effects in Au/VPO for the aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzyl benzoate. *Nanomaterials*. 2019. V.9 (2). 299-314.
23. Ayub I., Su D., Willinger M., Kharlamov A., Ushkalov L., Kirillova N., Zazhigalov V.A., Schlögl R. Tribomechanical modification of Bi promoted vanadyl phosphate systems 1: An improved catalyst and insight into structure-function relationship. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003, V.5. 970-978.
24. Cheng W.H. Effect of compositions of promoted VPO catalysts on the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Applied Catalysis*. 1996. V.147. 55-67.
25. Aramedia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas M., Marinas A., Porras A., Urbano F. J. Synthesis and characterization of  $ZrO_2$  as acid-basic catalysts: reactivity of 2-methyl-3-buten-2-ol. *Journal of Catalysis*. 1999. V.183 (2). 240-250.
26. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A., Navio J.A., Macias M. Fluoride and sulfate treatment of  $AlPO_4-Al_2O_3$  catalysts. 1. Structure, texture, surface-acidity and catalytic performance in cyclohexene conversion and cumene cracking. *Journal of Materials Chemistry*. 1994. V.145 (1). 107-125.
27. Bordes E., Courtine P., Johnson J.W. On the topotactic dehydration of  $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$  into vanadyl pyrophosphate. *Journal of Solid State Chemistry*. 1984. V.55 (3). 270-279.
28. Corbridge D.E.C., Lowe E.J. The Infrared spectra of inorganic phosphorus compounds. Part II. Some salts of phosphorus oxy-acids. *Journal of the Chemical Society*. 1954. V.493. 4555-4564.
29. Wenig R., Schrader G. Vanadium-phosphorus-oxygen industrial catalysts for n-butane oxidation: characterization and kinetic measurements. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1986. V. 25. 612-620.
30. Mota S., Volta J.C., Vorbeck G., Dalmon J.A. Selective oxidation of n-butane on a VPO catalysts: Improvement of the catalytic performance under fuel-rich conditions by doping. *Journal of Catalysis*. 2000. V.193 (2). 319-329.
31. Doi T., Miyake T. Influence of alcohol solvents on characters of  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  prepared from  $V_4O_9$  and ortho- $H_3PO_4$ . *Applied Catalysis*. 1997. V.164 (1-2). 141-148.
32. Coulston G.W., Thompson E.A., Harron N. Characterization of VPO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Catalysis*. 1996. V.163 (1). 122-129.
33. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Pyatniskaya A.I. n-Butane oxidation on V-P-O catalysts. Influence of alkali and alkaline-earth metal ions as additions. *Applied Catalysis*. 1996. V.134 (2). 225-237.
39. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communications*. 2001. V.2. 375-378.
40. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> oxidation into phthalic, maleic, and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*. 2008. V.49 (4). 577-586.
41. Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from o-xylene catalysis: science and engineering. *Catalysis Review - Science and Engineering*. 1991. V. 33 (3-4). 319-374.
42. Dias C.R., Portela M.F., Bond G.C. Synthesis of phthalic anhydride: catalysts, kinetics, and reaction modeling. *Catalysis Review - Science and Engineering*. 1997. V.39 (3). 169-207.
43. Centi G., Trifiro F., Busca G., Ebner J.R., Gleaves J.T. Selective Oxidation Pathways at the Vanadyl Pyrophosphate Surface in Light Paraffin Conversion. *Congress of Catalysis. Kanada*. 1988. 1538-1545.
44. Zazhigalov V.A., Cheburakova Ye.V. Partial'noye okisleniye n-pentana v prisutstvii VPBiO-katalizatorov. *Kataliz i neftekhimiya*. 2003. №11. pp. 98-103. [in Russian]

## The obtaining of the anhydride products by oxidation of *n*-pentane on the VPO catalysts

V.O. Zazhigalov, O.V. Kiziun

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine, 03164 Kyiv 164, General Naumov Str., 13; Fax (044) 453-93-27  
zazhigal@ispe.kiev.ua, [kiz68@i.ua](mailto:kiz68@i.ua)*

It was investigated VPMeO catalysts ( $Me=Fe, Mo, Te, W, Ni, Ti, La, Bi, Zr$  i Ag) in oxidation of *n*-pentane. On these catalytic samples the main products of reaction are maleic (MA), phthalic (PhA), citraconic (CA) anhydrides, carbon oxides and insignificant quantity of acetic and of acrylic acids. It was established that a change of physical-chemical properties of the VPMeO catalysts affects a course of reaction of *n*-pentane oxidation. It was determined that the introduction of additives into the basic VPO composition and its content influences a phase composition, a morphology, acidic properties of catalyst surface, a crystallization temperature of active component and a oxidation degree of vanadium in it. It was established that additives in the VPO sample may be distributed in two ways: a) evenly, high disperse (Fe, Te, Ni, Ag ions), b) with formation of X-ray amorphous additive phosphate phase (Ti, Bi, La, W, Zr ions). Additives that decrease temperature of the active phase formation of a catalyst and increase temperature of its oxidation (Fe, Ti, Bi, Zr ions) positively influence the life of exploitation of catalytic pattern without losing its selectivity in the *n*-pentane oxidation. Additives that reduce the O 1s-electrons energy and increase an oxygen content ( $O/(V+P+Me)$ ) on the VPO composition surface enhance the specific rate of the hydrocarbon oxidation. A growth of phosphorous content on the surface of synthesized compositions also contributes to the increase of the time of their stable work. The influence of ratio of Bronsted and Lewis acid centers on surface of the VPMeO pattern on a selectivity of anhydrides production was established. The growth of acidic centers content on the surface of patterns increases the CA selectivity. The rise of quantity of Lewis centers favors the PhA formation while the MA selectivity reduces in the reaction products. According to experimental data the modification of the VPO catalyst is affect its physical-chemical and catalytic properties. The change of defined physical-chemical properties allows to regulate a process of the *n*-pentane oxidation in the direction of formation of one of the anhydrides.

**Keywords:** VPMeO-catalysts, *n*-pentane, catalytic oxidation, phthalic anhydride, maleic anhydride, citraconic anhydride.