

УДК 544.473; 544.478.4

<https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.046>

Синтез і властивості VPO-каталізаторів окиснення *n*-бутану у малеїновий ангідрид

Олена А. Діюк

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, Україна, 03164;
diyukhelen@ukr.net

Традиційним та баротермальним методами було синтезовано масивні та нанесені ванадій-фосфорні оксидні VPO-каталізатори. Показано, що використання в якості носія для VPO-фази пірогенного аеросилу, в залежності від часу його введення в реакційну суміш, може привести до утворення фази прекурсору гідрофосфату ванадилу $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, або фази пірофосфату ванадилу $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, каталітично активної в реакції селективного окиснення *n*-бутану до малеїнового ангідриду. Використання у якості носія для VPO-фази модифікованого аеросилогелю, сформованого на основі аеросилу, приводить до утворення фази $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Визначено, що природа носія впливає на особливості формування фази $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, зокрема, на співвідношення кристалографічних площин в отриманій VPO-фазі. Використання аеросилу як носія веде до зниження відносного вмісту базальної площини, в той час як використання аеросилогелю приводить до зростання відносного вмісту базальної площини у нанесеній VPO-фазі. Досліджено каталітичні властивості масивних та нанесених VPO-зразків в реакції селективного окиснення *n*-бутану до малеїнового ангідриду у стандартній (1.7об%) та збагаченій (3.4об%) на *n*-бутан сумішах. Встановлено, що в збагаченій суміші для масивних зразків різко знижуються конверсія *n*-бутану та селективність за малеїновим ангідридом. Встановлено, що нанесені VPO-системи мають більшу питому швидкість окиснення *n*-бутану та більшу продуктивність, порівняно з масивними зразками. Показано, що використання баротермального синтезу та аеросилогелю як носія дозволило підвищити селективність за малеїновим ангідридом, що пов'язано зі збільшенням відносного вмісту базальної площини VPO-фази. Досягнуті покращені каталітичні властивості, нанесених на аеросилогель VPO-каталізаторів, роблять перспективним використання технології рециркулу, що в свою чергу може зробити виробництво малеїнового ангідриду більш економічно вигідним.

Ключові слова: VPO-каталізатори, *n*-бутан, малеїновий ангідрид, каталітичне окиснення

Вступ

Наразі виробництво малеїнового ангідриду (МА) складає 2.8 мільйона метричних тон, і до 2026 року становитиме 3.18 мільйона метричних тон [1], при цьому компанія Bloomberg прогнозує, що до 2026 року ринок МА буде становити 3.4 мільярда доларів [2].

До кінця 80-х років минулого століття основною сировиною для виробництва МА був бензол. Однак, після того, як у 1966 році Бергман і Фриш [3] встановили, що на ванадій фосфорних оксидних системах можливе проходження селективного окиснення *n*-бутану до МА, майже все виробництво поступово було переорієнтовано на *n*-бутан у якості сировини. Розрахунки доводять, що процес одержання МА на основі *n*-бутану на 34% вигідніший, ніж процес на основі бензолу. Він на 28% менш енергоємний та дозволяє скоротити викиди CO_2 на 43%[4]. Багаторічне вивчення цього каталітичного процесу дозволило встановити, що основним активним компонентом VPO-каталізаторів є фаза пірофосфату ванадилу $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФВ). Са-

ме завдяки її унікальній структурі та властивостям стало можливим впровадження цього процесу у промисловість. Однак, незважаючи на багаторічну історію дослідження цієї каталітичної системи та її використання у промисловості, в останні роки спостерігається стагнація у каталітичних показниках даного процесу, а деякі наукові і практичні питання щодо перебігу даного процесу так і не одержали повних відповідей [5]. В науковій літературі існує величезна кількість публікацій, в тому числі й оглядових, відносно впливу фізико-хімічних властивостей VPO-каталізаторів на процес окиснення *n*-бутану та способу їх покращення, але це, зазвичай, стосується стандартних умов проведення процесу, коли вміст вуглеводню в реакційній суміші не перевищує 2%. Сьогодні перспективними стають дослідження направлені на створення VPO-каталізаторів, здатних покращити показники процесу одержання МА, який перебігає за підвищеного вмісту *n*-бутану в реакційній суміші [6-11], оскільки використання сумішей збагачених на *n*-бутан дозволяє істотно підвищити продуктивність за МА, з можливістю реалізації рециркулу вуг-

леводню [12,13]. Така задача передбачає створення каталітичних композицій ефективних при проведенні процесу в киплячому шарі каталізатора, стійких до стирання та перегріву [14-16]. На жаль є дуже обмежена кількість літературних джерел, присвячених застосуванню подібних каталітичних композицій при підвищеній концентрації вуглеводню, а оглядові публікації для цього напрямку досліджень взагалі відсутні. Разом з тим відомо, що основною проблемою використання синтезованих традиційними методами VPO-каталізаторів є різке погіршення як конверсії *n*-бутану, так і селективності за МА в збагаченій *n*-бутаном реакційній суміші [17]. Успішне покращення показників VPO-каталізаторів можливе при їхньому нанесенні на різноманітні носії.

Однак, основною проблемою при створенні нанесених VPO-каталізаторів з використанням традиційних методів синтезу є одержання на поверхні носія активної фази ПФВ. Так в роботах [18-22] показано, що при нанесенні VPO-системи на TiO_2 формується фаза VOPO_4 , яка містить п'ятивалентний ванадій. При нанесенні VPO-системи на цеоліти поряд з $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ спостерігалось формування таких фаз як $\gamma\text{-VOPO}_4$, $\alpha\text{-VOPO}_4$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23]. Для VPO-системи, нанесеної на SiO_2 [24-25], спостерігається формування домішкових фаз $\gamma\text{-VOPO}_4$, $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{I-}$, $\alpha\text{II-}$, $\beta\text{-}$, та $\omega\text{-VOPO}_4$.

На нашу думку, при створенні нанесених VPO-каталізаторів перспективним буде застосування нетрадиційних методів синтезу, зокрема баротермального методу. Цей метод синтезу дозволяє отримати активну VPO-фазу каталізатора і при цьому скоротити час синтезу та витрати допоміжних речовин [26-29]

Мета даної роботи полягала у створенні нанесених VPO-каталізаторів із застосуванням баротермального методу, вивченні їх каталітичних властивостей в стандартних та збагачених *n*-бутаном сумішах та порівнянні їх з каталітичними показниками VPO-каталізаторів, одержаних традиційним методом.

Експеримент

Матеріали та методики синтезу

Для проведення всіх синтезів у якості вихідних реагентів використовували: V_2O_5 (ч.д.а.), H_3PO_4 85 мас% (ч.д.а.), *n*-бутанол (ч), щавлеву кислоту (ч). Як носії було використано два зразки пірогенного аеросилу з питомою поверхнею $50 \text{ м}^2/\text{г}$ і $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (Виробництво Калуш, Україна), позначені як А-50 і А-300, відповідно. Ще одним носієм виступав аеросилогель, який був синтезований на основі А-300 [30]. Аеросилогель має питому поверхню $S_{\text{ВЕТ}} = 131 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбційний об'єм $V_{\Sigma} = 1.3 \text{ см}^3/\text{г}$ при середньому розмірі пор 39.7 нм .

Аеросилогель (аеросилогель_0) попередньо було модифіковано речовинами: 2-гідроксибензойною кислотою (аеросилогель_1) $S_{\text{ВЕТ}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, (аеросилогель_2) 2-гідрокси-1,2,3-пропантрикарбоною кислотою $S_{\text{ВЕТ}} = 95 \text{ м}^2/\text{г}$, фенілметанолом (аеросилогель_3) $S_{\text{ВЕТ}} = 82 \text{ м}^2/\text{г}$, і *n*-бутанолом (аеросилогель_4) $S_{\text{ВЕТ}} = 88 \text{ м}^2/\text{г}$, та 1,4-бутандиолом (аеросилогель_5) $S_{\text{ВЕТ}} = 68 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ці речовини застосовуються як відновники при проведенні традиційного синтезу.

При синтезі VPO-каталізаторів V_2O_5 і H_3PO_4 змішували в оптимальному атомному співвідношенні $P/V = 1.15$ у середовищі *n*-бутанолу. При синтезі нанесених зразків дотримувалось співвідношення VPO/носії = 3/7.

Традиційний синтез VPO-каталізаторів

Спосіб 1. В колбу об'ємом 1 л завантажували V_2O_5 (24 г), *n*-бутанол (300 мл), H_3PO_4 (20.8 мл) і щавлеву кислоту (14.2 г), яка сприяє більш легкому відновленню іонів V^{5+} . Суміш нагрівали до температури кипіння *n*-бутанолу ($117.7 \text{ }^\circ\text{C}$) впродовж 20 годин при інтенсивному перемішуванні. Одержаний зразок масивного VPO-каталізатора позначено як VPO_T.

Традиційним методом синтезу було одержано три зразки нанесених VPO-каталізаторів. Зразок VPO_T/А-50п одержували при взаємодії суміші, як у способі 1, з 108.6 г А-50 з подальшим нагріванням як у способі 1. Зразок VPO_T/А-300п одержували при взаємодії суміші, як у способі 1, з 108.6 г А-300 з подальшим нагріванням як у способі 1. Зразок VPO_T/А-300к одержували при взаємодії продукту синтезу як у способі 1 з 108.6 г А-300.

Баротермальний синтез VPO-каталізаторів

Спосіб 2. У тефлоновий вкладиш автоклава завантажували суміш: 2 г V_2O_5 , 1.17 г щавлевої кислоти, 1.65 мл H_3PO_4 та 5.5 мл *n*-бутанолу. Між стінками автоклаву та вкладишем додавали 7 мл *n*-бутанолу. Синтез проводили при 170°C впродовж 7 годин, тиск в автоклаві становив 5 атм. Одержаний зразок масивного VPO-каталізатора позначено як VPO_Б.

Баротермальний синтез зразка VPO_Б/А-50 включав додавання до реакційної суміші, як у способі 2, 9.05 г А-50 з подальшою обробкою як у способі 2.

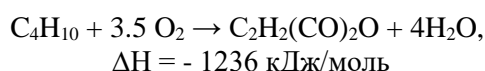
Баротермальний синтез VPO-каталізаторів нанесених на різні зразки аеросилогелю включав додавання до реакційної суміші, як у способі 2, по 9.05 г різних модифікованих зразків аеросилогелю з подальшою обробкою як у способі 2. Одержані зразки було позначено як VPO_Б/аеросилогель_0, VPO_Б/аеросилогель_1, VPO_Б/аеросилогель_2, VPO_Б/аеросилогель_3, VPO_Б/аеросилогель_4, VPO_Б/аеросилогель_5.

Всі зразки після синтезу сушили під вакуумом при 270°C .

Методи дослідження одержаних зразків.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-4.0 (CuK α , $\lambda=0.1542$ нм). Розмір кристалітів було розраховано за рівнянням Шерера. Питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) визначали з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при -196°C , отриманих на установці «Nowa Win 2». Сумарний об'єм пор (V_{Σ}) для нанесених зразків визначали методом просочення формованих зразків. Каталітичні дослідження в реакції селективного окиснення *n*-бутану до МА було проведено в установці проточного типу зі сталевим реактором діаметром 6 мм та довжиною 10 см. Загрузка каталізатора становила 0.5 см^3 (фракція 0.25–0.5 мм). Реакційна суміш містила 1.7 або 3.4 об% *n*-бутану у повітрі. Швидкість потоку реакційної суміші становила 20 мл/хв. Вихідні речовини та продукти реакції аналізували за допомогою двох хроматографів в режимі *on-line*. За допомогою SelmiChrom1 («Селмі», Україна) є детектором по теплопровідності (ДТП) здійснювали аналіз O_2 , CO та CO_2 . Для аналізу O_2 та CO використовували колонку з цеолітом NaX (діаметр частинок 0.25-0.50 мм, довжина колонки 2 м). Для аналізу CO_2 була використана колонка з силікагелем (КСК-2.5, діаметр частинок 0.25-0.50 мм, довжина колонки 3 м). Органічні сполуки: *n*-бутан, малеїновий ангідрид та можливі домішки аналізували за допомогою хроматографа SHROM 5 з ПІ детектором. Для розділення речовин використовували колонку з фазою F-50, нанесеною на силохром (довжина колонки 1 м).

Стехіометричне рівняння за яким перебігає процес має вигляд:



Для розрахунків конверсії *n*-бутану ($X_{n\text{-бутан}}$), селективності за МА ($S_{\text{МА}}$), виходу за МА ($Y_{\text{МА}}$), питомої швидкості окиснення *n*-бутану ($W_{\text{пит}}$), продуктивності за МА ($N_{\text{МА}}$) використовували рівняння (1)-(5), відповідно:

$$X_{n\text{-бутан}} = \frac{C_{n\text{-бутан}}^0 - C_{n\text{-бутан}}^k}{C_{n\text{-бутан}}^0} * 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{МА}} = \frac{C_{\text{МА}}}{C_{n\text{-бутан}}^0 - C_{n\text{-бутан}}^k} * 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{МА}} = \frac{X_{n\text{-бутан}} * S_{\text{МА}}}{100\%} \quad (3)$$

$$W_{\text{пит}} = \frac{X_{n\text{-бутан}} * V_{n\text{-бутан}}}{100\% * m_{\text{кат-ра}}} \quad (4)$$

$$N_{\text{МА}} = \frac{Y_{\text{МА}} * V_{n\text{-бутан}}}{100\% * m_{\text{кат-ра}}} \quad (5)$$

де $C_{n\text{-бутан}}^0$ – концентрація *n*-бутану у вихідній реакційній суміші, $C_{n\text{-бутан}}^k$ – концентрація *n*-

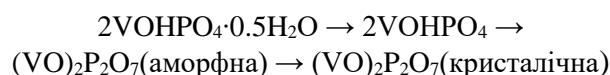
бутану в реакційній суміші після реактора, $C_{\text{МА}}$ – концентрація МА в реакційній суміші після реактора, $V_{n\text{-бутан}}$ – швидкість подачі *n*-бутану у реактор (моль/год.). Параметри $W_{\text{пит}}$ і $N_{\text{МА}}$ були віднесені до 1 кг VPO-фази.

Похибка балансу за вуглецем не перевищувала 6 %. Всі каталізатори працювали без втрати каталітичних показників щонайменш впродовж 20 годин.

Результати та їх обговорення

На рентгенограмі масивного зразка, отриманого в традиційний спосіб (VPO_T), присутні рефлекси гідрофосфату ванадилу $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ГФВ) (рис. 1а). Методом РФА нанесених VPO-зразків, синтезованих в традиційний спосіб (VPO_T/A-300п і VPO_T/A-50п), також показано формування фази ГФВ з усіма основними рефлексами, розташованими на фоні потужного гало, характерного для кремнезему. На рентгенограмі зразка VPO_T/A-300к на фоні потужного гало спостерігались рефлекси (100) ($2\theta = 23.0^\circ$), (024) ($2\theta = 28.4^\circ$) та (032) ($2\theta = 29.9^\circ$), що свідчить про утворення фази ПФВ.

З літературних даних добре відомо, що серед різноманітних VPO-фаз, які можуть утворюватися при синтезі, формування ГФВ ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) є найбільш бажаним, оскільки є основною необхідною умовою для створення активного каталізатора для процесу селективного окиснення *n*-бутану до МА [31]. Зазвичай зневоднення $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ з формуванням $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ відбувається без ускладнень при нагріванні на повітрі в трьох температурних інтервалах (423-473 К, 693-773 К, 813-863 К) за наступною схемою [32,33]:



Хоча цей спосіб і дозволяє отримати масивну фазу ПФВ, каталітичні властивості отриманого зразка значно поступаються каталітичним властивостям зразків, одержаних активацією ГФВ безпосередньо в каталітичному реакторі в присутності суміші вуглеводень-повітря. Тому в лабораторних умовах перетворення фази $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ у каталітично активну фазу $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ здійснюється у реакційній суміші за температури 390°C протягом 30-100 годин [34]. В промислових умовах активацію ГФВ проводять впродовж 500 годин в реакційній суміші при температурі 400°C до досягнення максимальних значень виходу МА та продуктивності за МА [16]. Разом з тим, додавання А-300 до сформованої VPO фази сприяє видаленню з неї води та отриманню активної фази ПФВ без необхідності довготривалої високотемпературної обробки (зразок VPO_T/A-300к). Імовірно, активна адсорбція води аеросилом сприяє прискореній де-

гідратації ГФВ і формуванню $(VO)_2P_2O_7$. Ця особливість синтезу зразка $VPO_T/A-300к$ дозволяє значно скоротити час, сировинні та енергетичні ресурси для отримання активного каталізатора.

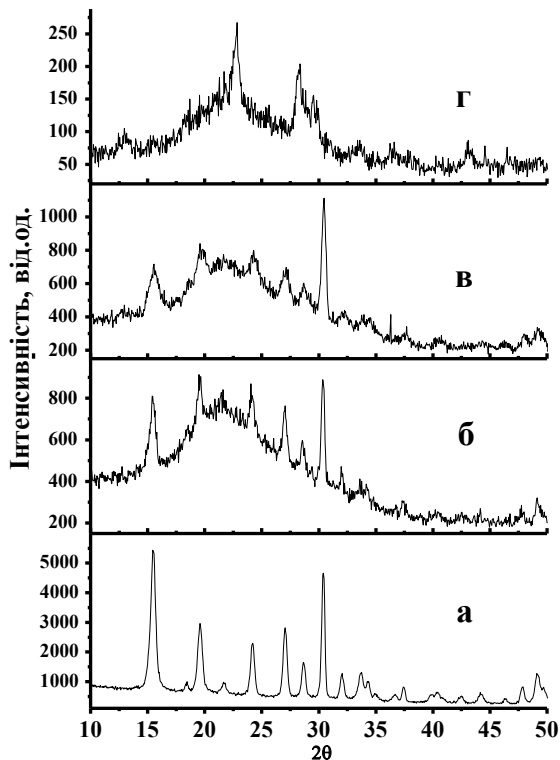


Рис. 1. Рентгенограмами VPO -каталізаторів, синтезованих традиційним методом: а) – VPO_T , б) – $VPO_T/A-50п$, в) – $VPO_T/A-300п$, г) – $VPO_T/A-300к$.

Рентгенограма масивного зразка VPO_B є подібною до VPO_T і містить всі основні рефлекси фази ГФВ (рис. 2 а). На рентгенограмі зразка $VPO_B/A-50$ на фоні не дуже інтенсивного гало присутні основні рефлекси ГФВ як і на рентгенограмі масивного зразка. Слід відмітити що для зразка $VPO_B/A-50$, в порівнянні з $VPO_T/A-50п$, гало є значно меншим, а рефлекси фази гідрофосфату ванадилу більш вузькі і інтенсивні, що вказує на більшу кристалічність зразка одержаного баротермальним методом.

На рис. 3 наведено рентгенограми VPO зразків нанесених на аеросилогель. Як видно, для всіх зразків спостерігається утворення фази ГФВ. Єдиною особливістю одержаних рентгенограм є деяке розширення рефлексів, порівняно з результатами наведеними вище.

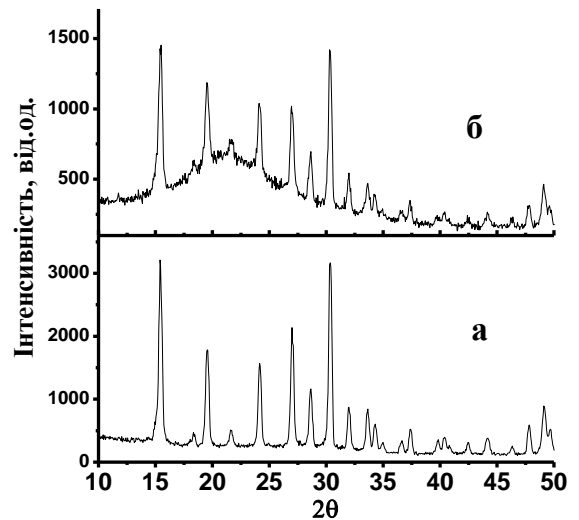


Рис. 2. Рентгенограмами масивного і нанесеного на аеросил VPO -каталізаторів, синтезованих баротермальним методом: а) – VPO_B , б) – $VPO_B/A-50$.

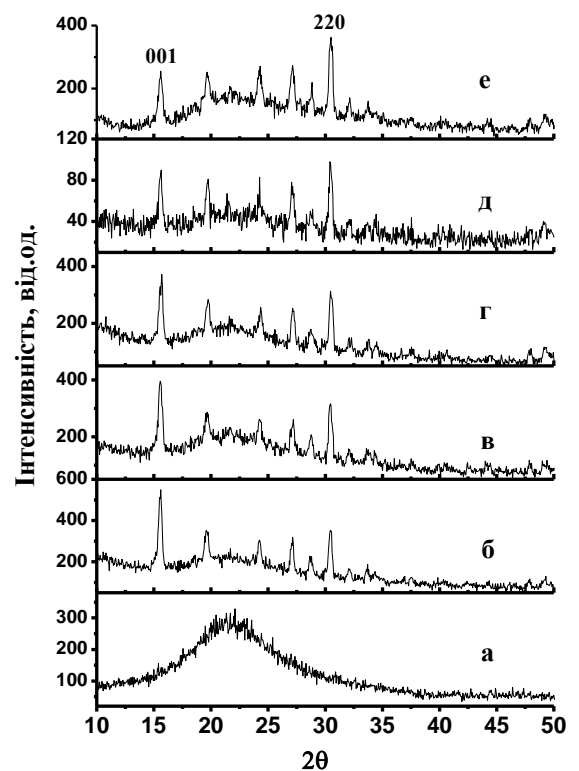


Рис. 3 Рентгенограмами вихідного аеросилогелю та нанесених на аеросилогель VPO -каталізаторів, синтезованих баротермальним методом: а) – аеросилогель 0, б) – VPO_B /аеросилогель_1, в) – VPO_B /аеросилогель_2, г) – VPO_B /аеросилогель_3, д) – VPO_B /аеросилогель_4, е) – VPO_B /аеросилогель_5.

Як видно з табл. 1, використання носія дозволяє суттєво збільшити питому поверхню ($S_{БЕТ}$) та сорбційний об'єм (V_{Σ}) каталізаторів. При нанесенні VPO -каталізаторів на носій, параметри поруватої

структури носія зменшуються, що обумовлено іммобілізацією фази ГФВ в поруватій структурі носія та/або блокуванням деяких пор частинками фази ГФВ. За співвідношенням $S_{\text{БЕТ}}$ і V_{Σ} можна зробити висновок про наявність значної кількості макро- і мезопор в одержаних нанесених VPO-каталізаторах. Враховуючи значну кількість VPO-фази при нанесенні, на поверхні носія будуть формуватися доволі великі частинки VPO-фази. Розмір кристаліту (L) фази ГФВ, розрахований за розши-

ренням рентгенівських рефлексів, має складну залежність від методу синтезу і використаного носія і для всіх VPO зразків знаходиться в межах 19-32 нм. В цілому можна стверджувати, що використання як носія модифікованих зразків аеросилогелю приводить до утворення дрібніших (19-21 нм), порівняно з іншими зразками, кристалітів фази ГФВ. На їхній розмір практично не впливає природа модифікатора аеросилогелю.

Таблиця 1. Структурні властивості VPO-каталізаторів

	Зразок	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$L, \text{нм}$	I_{001}/I_{220}
1	VPO _T	25	-	23	1
2	VPO _T /A-300п	226	1.51	23	0.7
3	VPO _T /A-300к*	189	1.40	16	-
4	VPO _T /A-50п	46	0.93	28	0.7
5	VPO _B	6	-	24	1.0
6	VPO _B /A-50	50	1.05	32	0.9
7	VPO _B /аеросилогель_0	98	0.88	19	1.69
8	VPO _B /аеросилогель_1	73	0.85	20	1.54
9	VPO _B /аеросилогель_2	67	0.77	21	1.31
10	VPO _B /аеросилогель_3	66	0.91	20	1.14
11	VPO _B /аеросилогель_4	58	0.87	20	1.02
12	VPO _B /аеросилогель_5	47	0.75	20	0.66

* – для даного зразка наведено дані для фази ПФВ.

В табл. 1 наведено співвідношення інтенсивності рефлексів базальної площини (100) до бічної площини (220) (I_{001}/I_{220}). Як вже зазначалось раніше, реакція селективного окиснення *n*-бутану до МА є структурно чутливою і перетворення *n*-бутану на МА відбувається саме на базальній площині, в той час як бічна площина сприяє утворенню оксидів вуглецю. Тому співвідношення площин в гідрофосфаті ванаділу є одним з важливих критеріїв при створенні та вивченні каталізаторів. З одержаних даних можна зробити висновок, що співвідношення базальної площини (100) до бічної площини (220) істотно залежить від використаного носія. При нанесенні VPO-фази на аеросил співвідношення I_{001}/I_{220} зменшується, а при використанні аеросилогелю зростає. Причиною таких різних структурних характеристик фази ГФВ може виступати її різна взаємодія з носієм. Очевидно, що взаємодія в системі VPO-фаза-носій має помітно відізнатися у випадку аеросилогелю і аеросилу завдяки більш розвиненій поруватій структурі аеросилогелю, незважаючи на їхню однакову хімічну природу. У випадку VPO-каталізаторів, нанесених на аеросилогель, простежується чіткий зв'язок питомої поверхні зразка зі структурою VPO-фази. Чим більшою є питома поверхня, тим більшим є співвідношення I_{001}/I_{220} (рис. 4).

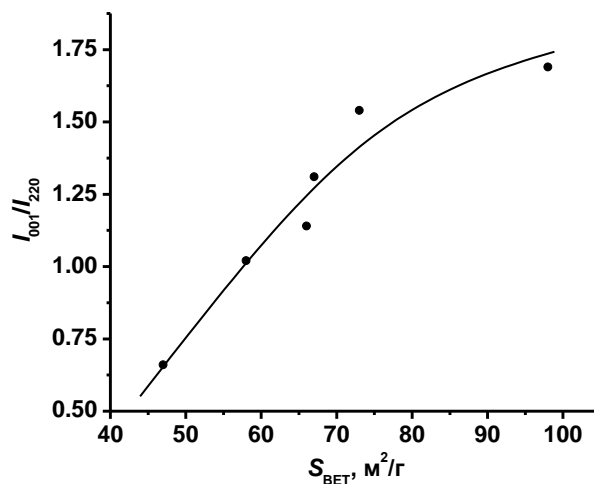


Рис. 4. Залежність співвідношення інтенсивності рефлексів базальної площини (100) до бічної площини (220) від питомої поверхні для VPO-каталізаторів, нанесених на аеросилогель.

Тобто вміст базальної площини, яка за структурою є необхідною для утворення МА, зростає в 2 рази при збільшенні питомої поверхні зразка від 50 до 75 м²/г.

Однією з вимог до промислових каталізаторів є формування зерна каталізатора необхідної форми та розміру. В промислових умовах формування

зерна каталізатора здійснюється за рахунок введення зв'язуючого агента, що потребує додаткових витрат. Масивні VPO зразки (VPO_T та VPO_B) були одержані в вигляді порошків, тому перед проведенням каталізу зразки пресували. Використання в якості носія аеросилу дозволяє легко формувати зерно каталізатору з необхідними розмірами та формою. Для зразків VPO_T/A-50п, VPO_T/A-300п, VPO_T/A-300к VPO_B/A-50 за допомогою спеціального шприцу було сформовано зразки циліндричної форми діаметром 5мм та довжиною 30см, яким при подрібненні надавався необхідний розмір гранули. При висушуванні зразків VPO/аеросил, отриманих як традиційним так і баротермальним методами синтезу, формувалась міцна пориста матриця з кремнезему в якій відбувалась фіксація активної VPO фази. При використанні даних VPO нанесених систем у промисловості, проблема пошуку зв'язуючого та формування зерна каталізатора необхідної форми вже буде вирішена завдяки властивостям аеросилу.

Часто при проведенні каталізу з використанням збагачених вуглеводнем сумішей спостерігається утворення побічних продуктів (оцтова кислота, акролеїн, ангідриди тетрагідрофталевої та фталевої кислот), або може спостерігатись закоксовування каталізатора [6, 35]. В нашому випадку при використанні 3.4% за *n*-бутаном реакційної суміші у продуктах було знайдено лише МА та оксиди вуглецю, а після вивантаження каталізатора з реактора на жодному з досліджуваних VPO зразків не спостерігалось слідів закоксовування.

На рис. 5 наведено рентгенограми деяких VPO-каталізаторів після проведення каталізу. Методом РФА для всіх зразків було зафіксовано фазу ПФВ, але для зразка VPO_B/аеросилогель_1 (рис. 5 г) було виявлено рефлекс домішкової фази VOPO₄. З наявністю малоактивної фази VOPO₄, де ванадій знаходиться в ступені окиснення +5, можна зв'язати найгірші каталітичні показники (вихід та продуктивність за МА) для даного зразка (табл. 2, 3). Цей факт ще раз доводить, що формування фази ПФВ є одним з основних факторів при отриманні ефективного каталізатора процесу селективного окиснення *n*-бутану до МА.

В табл. 2 і 3 наведені основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *n*-бутану до МА в збагаченій (3.4% *n*-бутану у повітрі) та стандартній (1.7% *n*-бутану у повітрі) сумішах при температурі реакції 400 °С. Закономірним виглядає зменшення конверсії *n*-бутану на всіх зразках при переході від стандартної реакційної суміші до суміші збагаченій на *n*-бутан.

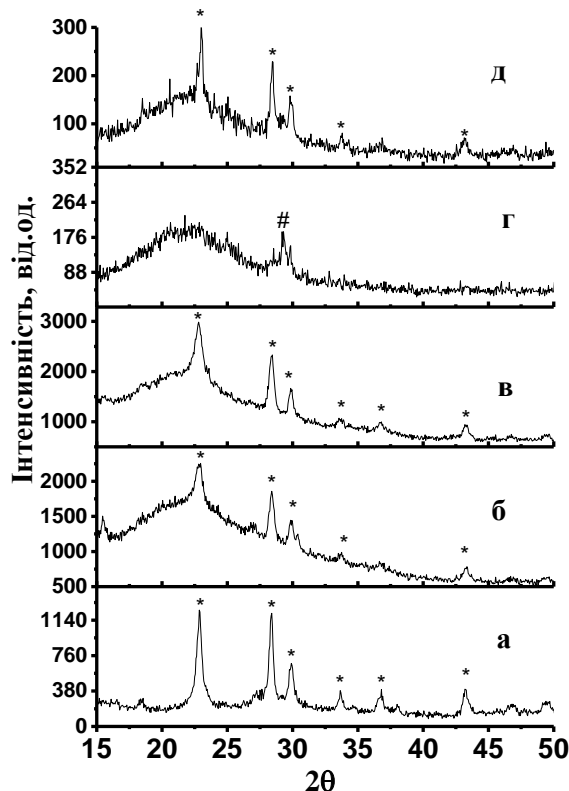


Рис. 5. Рентгенограмами масивного та нанесених VPO-каталізаторів після реакції селективного окиснення *n*-бутану до МА: а) – VPO_T, б) – VPO_T/A-50, в) – VPO_B/A-50, г) – VPO_B/аеросилогель_1, д) – VPO_B/аеросилогель_2.

Для масивних зразків спостерігається зниження селективності на 25% для зразка VPO_B, та майже на 40% для зразка VPO_T при підвищенні концентрації *n*-бутану в реакційній суміші з 1.7об% до 3.4об%. При проведенні реакції у стандартній *n*-бутановій суміші використання нанесених систем призводить до зменшення селективності за МА у порівнянні з масивними зразками. Але використання VPO-системи, нанесеної на пірогенний аеросил, у збагаченій на *n*-бутан реакційній суміші, у порівнянні з масивним зразком, приводить до зростання конверсії *n*-бутану. При цьому зростання конверсії *n*-бутану спостерігається як для нанесених каталізаторів синтезованих в традиційний спосіб, так і одержаних в баротермальних умовах (табл. 2). Наприклад, використання зразка VPO_T/A-300п у збагаченої *n*-бутаном суміші приводить до зростання конверсії *n*-бутану на 10-17 % у порівнянні з масивним зразком. Зменшення селективності для нанесених на аеросил зразків порівняно з масивними зразками як в стандартній, так і в збагаченій *n*-бутаном сумішах, може бути пов'язано зі зменшенням відносного вмісту базальної площини в цих зразках. Цей факт добре узгоджується з принципом, що селективне утворення МА відбувається саме на базальній площині ПФВ

[36,37]. Тому зменшення відносного вмісту базальної площини на зразках нанесених на аеросил приз-

водить до зменшення селективності за цільовим продуктом.

Таблиця. 2. Основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *n*-бутану до МА (концентрація *n*-бутану в суміші – 3.4%)

№ зразка	Каталізатори	$X_{n\text{-бутан}}$, %	$S_{МА}$, %	$Y_{МА}$, %	$W_{\text{пит}}$, МОЛЬ _{<i>n</i>-бутану} /(КГ _{кат.} ГОД)	$N_{МА}$, МОЛЬ _{МА} /(КГ _{кат.} ГОД)
1	VPO _T	51	40	21.0	2.0	0.8
2	VPO _T /A-300п	67	33	21.0	22.6	7.2
3	VPO _T /A-300к	60	29	17.0	21.9	6.3
4	VPO _T /A-50п	64	28	17.9	11.6	3.2
5	VPO _B	49	40	20.0	2.9	1.2
6	VPO _B /A-50п	63	23	14.5	18.7	4.4
7	VPO _B /аеросилогель_0	17	58	10.0	8.2	4.8
8	VPO _B /аеросилогель_1	12	38	4.6	2.4	0.9
9	VPO _B /аеросилогель_2	73	29	21.2	22.5	7.7
10	VPO _B /аеросилогель_3	48	45	21.6	10.6	4.9
11	VPO _B /аеросилогель_4	18	69	12.4	4.8	3.2
12	VPO _B /аеросилогель_5	22	66	14.5	4.4	2.9

Таблиця. 3. Основні каталітичні показники VPO-каталізаторів в реакції селективного окиснення *n*-бутану до МА (концентрація *n*-бутану в суміші – 1.7 %)

№ зразка	Каталізатори	$X_{n\text{-бутан}}$, %	$S_{МА}$, %	$Y_{МА}$, %	$W_{\text{пит}}$, МОЛЬ _{<i>n</i>-бутану} /(КГ _{кат.} ГОД)	$N_{МА}$, МОЛЬ _{МА} /(КГ _{кат.} ГОД)
1	VPO _T	66	78	52.0	1.2	1.0
2	VPO _T /A-300п	70	32	23.0	9.7	3.2
3	VPO _T /A-300к	60	36	21.0	8.3	3.0
4	VPO _T /A-50п	69	34	23.0	6.0	2.0
5	VPO _B	66	65	43.0	2.3	1.1
6	VPO _B /A-50п	67	28	18.0	10.0	2.8
7	VPO _B /аеросилогель_0	24	52	12.5	5.7	2.6
8	VPO _B /аеросилогель_1	18	23	4.1	1.6	0.4
9	VPO _B /аеросилогель_2	77	27	20.8	12.0	3.3
10	VPO _B /аеросилогель_3	67	34	22.5	6.7	2.3
11	VPO _B /аеросилогель_4	28	60	16.8	3.2	1.9
12	VPO _B /аеросилогель_5	27	63	17.0	2.3	1.5

Натомість використання VPO-системи, нанесеної на аеросилогель, призводить до істотного зниження конверсії *n*-бутану для всіх зразків, крім VPO_B/аеросилогель_2, як при проведенні реакції в стандартній, так і в збагаченій на *n*-бутан сумішах. Але для VPO-системи, нанесеної на аеросилогель, у порівнянні з масивними зразками, спостерігається помітне збільшення селективності за МА у збагаченій на *n*-бутан реакційній суміші. Виключенням є лише зразок VPO_B/аеросилогель_2. Такі особливості можна пояснити наявністю поруватої структури аеросилогелю, в якій знаходиться частина VPO-фази. Необхідність транспорту *n*-бутану

всередину пор дещо знижує його конверсію, але при цьому зростає селективність за МА за рахунок оптимального часу взаємодії в системі реагент-каталізатор.

Встановлена кореляція між питомою поверхнею і співвідношенням I_{001}/I_{220} (рис. 4) пояснюється взаємодією носій-VPO фаза, що приводить до формування певної частини активних центрів в обмежено доступних місцях. Природньо, що погана доступність частини активних центрів призводить до зменшення конверсії *n*-бутану і має приводити до зменшення селективності за МА за рахунок збільшення кількості взаємодій в системі реа-

гент-каталізатор. Цей результат і одержано для стандартної суміші для VPO-системи, нанесеної на аеросилогель. Але при збільшенні концентрації *n*-бутану зростає конкуренція між молекулами *n*-бутану і його адсорбованими формами, що приводить до зменшення часу перебування молекул на поверхні, меншого утворення CO і CO₂ і певного зростання селективності за МА (табл. 2). Ці мірку-

вання узгоджуються з встановленими раніше фактами утворення в збагачених на *n*-бутан сумішах «недоокиснених» побічних продуктів (оцтова кислота, акролеїн) та/або побічних продуктів, для утворення яких необхідна взаємодія двох адсорбованих молекул *n*-бутану (ангідриди тетрагідрофталевої і фталевої кислот) [6,35].

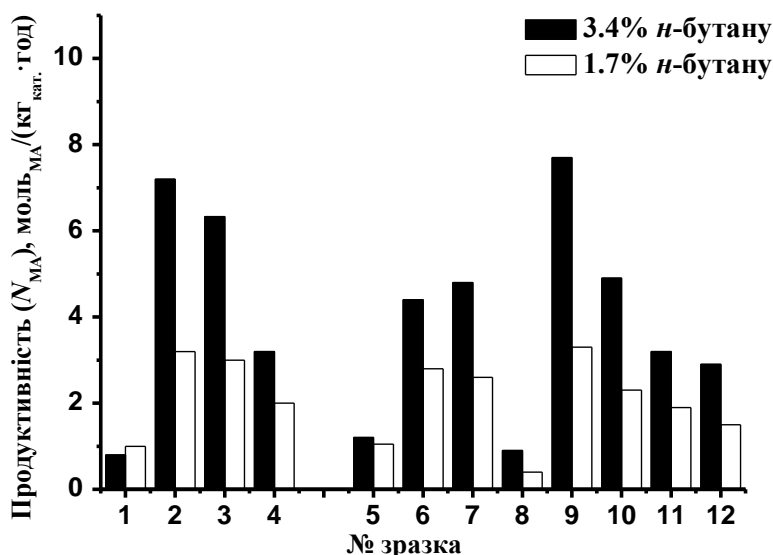


Рис. 6. Продуктивність за МА для зразків VPO-каталізаторів в різних за вмістом *n*-бутану реакційних сумішах (номер зразка відповідає нумерації у таблицях 1-3).

Проведені дослідження показали перспективність створення нанесених VPO-каталізаторів. Деякі з нанесених VPO-каталізаторів у суміші збагаченої на *n*-бутан показали такий самий вихід за МА як і масивні VPO-каталізатори (табл. 2). У випадку нанесених VPO-каталізаторів, цей вихід досягається на значно меншій кількості VPO-фази, що матиме значний економічний ефект при їхньому впровадженні у промислове виробництво. При цьому значення як питомої швидкості окиснення *n*-бутану, так і продуктивності за МА для нанесених VPO-систем значно перевищують показники, що отримані на масивних зразках. На рис. 6 порівняно продуктивність за МА для масивних та нанесених VPO-каталізаторів в стандартних та збагачених *n*-бутаном сумішах. Видно, що масивні зразки, синтезовані в традиційних умовах та в баротермальних умовах мають дуже близькі значення продуктивності за МА. Для всіх нанесених каталізаторів продуктивність за МА в збагаченій вуглеводнем суміші помітно вище за продуктивність за МА при використанні стандартної *n*-бутанової суміші.

Висновки

Отже, всі синтези, проведені як в традиційних умовах, так і з використанням баротермального методу, як масивних, так і нанесених зразків привели до формування необхідної для каталізу фази

прекурсору ГФВ. Гідрофосфат ванадилу після активації в реакторі переходить в фазу пірофосфату ванадилу – активного та селективного каталізатора процесу окиснення *n*-бутану до МА. Виключенням є зразок VPO_T/A-300к, який містить вже сформовану фазу ПФВ. Незважаючи на присутність фази ГФВ в більшості зразків, її структурні характеристики відрізняються. Зразки, які містять VPO-фазу нанесену на аеросил, незалежно від методу синтезу, мають менше співвідношення I_{001}/I_{220} , порівняно з масивними VPO-каталізаторами. Зразки, які містять VPO-фазу нанесену на аеросилогель, навпаки, мають більше співвідношення I_{001}/I_{220} . Порівняно з масивними VPO-каталізаторами, поверхня цих зразків більшою мірою формується базальною площиною (100), а не бічною площиною (220). Ці результати дозволяють цілеспрямовано, за рахунок застосування певних комбінацій носій-метод синтезу, впливати на структурні властивості VPO-каталізаторів.

Каталітичні дослідження нанесених VPO-зразків довели перспективність їх застосування насамперед для сумішей з підвищеним вмістом вуглеводню. Так, використання баротермального синтезу та аеросилогелю, як носія, дозволило підвищити селективність за малейновим ангідридом, що дає можливість розглянути технологію рециркуляції, щоб зробити виробництво МА більш економіч-

но вигідним. Але вивчення нанесених систем додатково ускладнюється впливом багатьох взаємопов'язаних факторів, які залежать від структури носія, його попередньої обробки, методу модифікування і методу синтезу VPO-системи. Наявність цих особливостей суттєво обмежує можливості для встановлення найбільш ефективних умов для створення нанесених VPO-системи з заданими каталітичними властивостями. Дане дослідження показало перспективність і основні напрямки для подальшої оптимізації методів створення нанесених VPO-систем для збагачених сумішей *n*-бутану.

Література

1. <https://www.statista.com/statistics/1245233/maleic-anhydride-market-volume-worldwide>
2. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-01-10/maleic-anhydride-market-worth-3-4-billion-by-2026-exclusive-report-by-marketsandmarkets>
3. Patent US3293268A, Bergman R., Frisch N.W. Production of maleic anhydride by oxidation of *n*-butane 1966.
4. Mangili P.V., Prata D.M. Preliminary Design of Sustainable Industrial Process Alternatives Based on Eco-efficiency Approaches: The Maleic Anhydride Case Study. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **212**, 115313.
5. Müller M., Kutscherauer M., Böcklein S., Wehinger G.D., Turek T., Mestl G. Modeling the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride: From active site to industrial reactor. *Catal. Today*, 2022, **387**, 82-106.
6. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F.; Mignani A., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate, catalyst for the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride, under hydrocarbon-rich conditions. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 115–122.
7. Lorences M.J., Patience G.S., Díez F.V., Coca J. Transient *n*-butane partial oxidation kinetics over VPO. *Appl. Catal., A*, 2004, **263**(2), 193–202.
8. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 4–12.
9. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G., Monti T. VPO catalyst for *n*-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?. *Top. Catal.*, 2006, **38**(1-3), 147–156.
10. Kamiya Yu., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of *n*-butane at high *n*-butane concentrations. *Appl. Catal., A*, 2001, **206**(1), 103–112.
11. Патент UA 122421 U Україна Діюк О.А., Зажигалов В.О. Спосіб одержання оксидного ванадій-фосфорного (VPO) каталізатора окиснення *n*-бутану підвищеної концентрації в малеїновий ангідрид 2018.
12. Patent US6174833B1 Bertola A., Cassarino S., Nsunda V., Process for the preparation of improved vanadium-phosphorus catalysts and use thereof for the production of maleic anhydride 2001.
13. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theor. Exp. Chem.*, 2018, **54** (1), 66–72.
14. Dummer N.F., Weng W., Kiely C., Carley A.F., Bartley J.K., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Structural evolution and catalytic performance of DuPont V-P-O/SiO₂ materials designed for fluidized bed applications. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 47–55.
15. Fernández J.R., Vega A., Díez F.V. Partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride over VPO in a simulated circulating fluidized bed reactor. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 76–82.
16. Blanco R.M., Shekari A., Carrazán S.G., Bordes-Richard E., Patience G.S., Ruiz P. Significant catalytic recovery of spent industrial DuPont catalysts by surface deposition of an amorphous vanadium-phosphorus oxide phase. *Catal. Today*, 2013, **203**, 48–52.
17. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Pierelli F. The Oxidation of *n*-Butane to Maleic Anhydride under Hydrocarbon-rich Conditions: The Role of Homogeneous and of Mixed Homogeneous-heterogeneous Reactions. Proceedings of the DG MK-Conference "C4/C5-Hydrocarbons: Routes to Higher Value-Added Products", (Munich, 2004). – P. 273–280.
18. Ciambelli P., Galli P., Lisi L., Massucci M.A., Patrono P., Pirone R., Ruoppolo G., Russo G. TiO₂ supported vanadyl phosphate as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Appl. Catal., A*, 2000, **203**(1), 133–142.
19. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G., Russo G. VOPO₄·2H₂O and Fe(H₂O)_x(VO)_{1-x}PO₄·2H₂O Supported on TiO₂ as Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Lett.*, 2002, **82**(3-4), 243–247.
20. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Lett.*, 2001, **72**(3-4), 207–210.
21. Casaletto M.P., Lisi L., Mattogno G., Patrono P., Pinzari F., Ruoppolo G. Effect of the preparation

- technique on the catalytic performances of TiO₂ supported vanadium phosphate in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today*, 2004, **91-92**, 271–274.
22. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene. *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204-205**, 609–616.
 23. Li Xiu-Kai, Ji Wei-Jie, Zhao Jing, Zhang Zhi-Bing, Au Chak-Tong n-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *J. Catal.*, 2006, **238**(1), 232–241.
 24. Xiao C.Y., Chen X., Wang Z.Y., Ji W.J., Chen Y., Au C.T. The novel and highly selective fumed silica-supported VPO for partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 223–228.
 25. Bueno J.M.C., Bethke G.K., Kung M.C.; Kung H.H. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and SiO₂ support. *Catal. Today*, 1998, **43**(1-2), 101–110.
 26. Sidorchuk V.V., Diyuk E.A., Zazhigalov V.A. Phase evolution in V₂O₅-H₃PO₄-organic component systems during barothermal treatment. *Inorg. Mater.*, 2007, **43**(4), 406–411.
 27. Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Hutchings G.J. Preparation of vanadium phosphate catalyst precursors using a high pressure method. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 131–136.
 28. Sydoruk V., Zazhigalov V., Khalameida S., Diyuk E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Kuznetsova L. Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form xerogels, aerogels and mesostructures. *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**(9), 1096–1105.
 29. Lopez-Sanchez J.A., Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Liskowski A., Su D., Schlogl R., Volta J.-C., Hutchings G.J., High temperature preparation of vanadium phosphate catalysts using water as solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(16), 3525–3533.
 30. Zazhigalov V.A., Diyuk E.A., Sidorchuk V.V. Development of VPO catalysts supported on mesoporous modified material based on an aerosol gel. *Kinet. Catal.*, 2014, **55**(3), 399–408.
 31. Spivey J.J., Gulians V.V., Carreon M.A. Vanadium-phosphorus-oxides: From fundamentals of n-Butane oxidation to synthesis of new phases. *Catalysis*, 2005, **18**, 1–45.
 32. Зажигалов В.О., Кізіон О.В. Одержання ангідридних продуктів окисненням н-пентану на VPO-каталізаторах *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 19–37.
 33. Amorós P., Ibáñez R., Martínez-Tamayo E., Beltrán-Porter A., Villeneuve G. New vanadyl hydrogenphosphate hydrates. Electronic spectra of the VO²⁺ ion in the VO(HxPO₄)_x·yH₂O system. *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**(11), 1347–1360.
 34. Ryumon N., Imai H., Kamiya Y., Okuhara T. Effect of water vapor on the transformation of VOHPO₄·0,5H₂O in to (VO)₂P₂O₇. *Appl. Catal., A*, 2006, **297**, 73–80.
 35. Ledoux M.J., Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P.L., Lerou J.J. High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β-SiC, Si₃N₄, and BN. *J. Catal.*, 2001, **203**(2), 495–508.
 36. Misono M. Selective Oxidation of Butanes. Toward Green/Sustainable Chemistry. *Top. Catal.*, 2002, **21**(1-3), 89–96.
 37. Zazhigalov V.A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 1999, **35**(5), 247–257.

References

1. <https://www.statista.com/statistics/1245233/maleic-anhydride-market-volume-worldwide>
2. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-01-10/maleic-anhydride-market-worth-3-4-billion-by-2026-exclusive-report-by-marketsandmarkets>
3. Patent US3293268A, Bergman R., Frisch N.W. Production of maleic anhydride by oxidation of n-butane 1966.
4. Mangili P.V., Prata D.M. Preliminary Design of Sustainable Industrial Process Alternatives Based on Eco-efficiency Approaches: The Maleic Anhydride Case Study. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **212**, 115313.
5. Müller M., Kutscherauer M., Böcklein S., Wehinger G.D., Turek T., Mestl G. Modeling the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: From active site to industrial reactor. *Catal. Today*, 2022, **387**, 82–106.
6. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Gasparini F., Mignani A., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G. The contribution of homogeneous and non-oxidative side reactions in the performance of vanadyl pyrophosphate, catalyst for the oxidation of n-butane to maleic anhydride, under hydrocarbon-rich conditions. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 115–122.
7. Lorences M.J., Patience G.S., Díez F.V., Coca J. Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO. *Appl. Catal., A*, 2004, **263**(2), 193–202.
8. Patience G.S., Bockrath R.E. Butane oxidation process development in a circulating fluidized bed. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 4–12.

9. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierelli F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G., Monti T. VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?. *Top. Catal.*, 2006, **38**(1-3), 147–156.
10. Kamiya Yu., Nishikawa E., Okuhara T., Hattori T. Catalytic property of vanadyl pyrophosphates for selective oxidation of n-butane at high n-butane concentrations. *Appl. Catal., A*, 2001, **206**(1), 103–112.
11. Patent UA 122421 U Ukraine Diyuk O.A., Zazhyhalov V.O. The method of obtaining vanadium-phosphorus oxide (VPO) catalyst for the oxidation of n-butane of rich concentration in maleic anhydride. [in Ukrainian].
12. Patent US6174833B1 Bertola A., Cassarino S., Nsunda V., Process for the preparation of improved vanadium-phosphorus catalysts and use thereof for the production of maleic anhydride 2001.
13. Zazhyhalov V.A., Diyuk E.A. Barothermal Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium–Phosphorus Oxide Systems in Oxidative Transformations of Butane and Ethane. *Theor. Exp. Chem.*, 2018, **54** (1), 66–72.
14. Dummer N.F., Weng W., Kiely C., Carley A.F., Bartley J.K., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Structural evolution and catalytic performance of DuPont V-P-O/SiO₂ materials designed for fluidized bed applications. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 47–55.
15. Fernández J.R., Vega A., Díez F.V. Partial oxidation of n-butane to maleic anhydride over VPO in a simulated circulating fluidized bed reactor. *Appl. Catal., A*, 2010, **376**(1-2), 76–82.
16. Blanco R.M., Shekari A., Carrazán S.G., Bordes-Richard E., Patience G.S., Ruiz P. Significant catalytic recovery of spent industrial DuPont catalysts by surface deposition of an amorphous vanadium-phosphorus oxide phase. *Catal. Today*, 2013, **203**, 48–52.
17. Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Pierelli F. The Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride under Hydrocarbon-rich Conditions: The Role of Homogeneous and of Mixed Homogeneous-heterogeneous Reactions. Proceedings of the DGMK-Conference "C4/C5-Hydrocarbons: Routes to Higher Value-Added Products", (Munich, 2004). – P. 273–280.
18. Ciambelli P., Galli P., Lisi L., Massucci M.A., Patrono P., Pirone R., Ruoppolo G., Russo G. TiO₂ supported vanadyl phosphate as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Appl. Catal., A*, 2000, **203**(1), 133–142.
19. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G., Russo G. VOPO₄·2H₂O and Fe(H₂O)_x(VO)_{1-x}PO₄·2H₂O Supported on TiO₂ as Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane. *Catal. Lett.*, 2002, **82**(3-4), 243–247.
20. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Lett.*, 2001, **72**(3-4), 207–210.
21. Casaletto M.P., Lisi L., Mattogno G., Patrono P., Pinzari F., Ruoppolo G. Effect of the preparation technique on the catalytic performances of TiO₂ supported vanadium phosphate in the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal. Today*, 2004, **91-92**, 271–274.
22. Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene. *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204-205**, 609–616.
23. Li Xiu-Kai, Ji Wei-Jie, Zhao Jing, Zhang Zhi-Bing, Au Chak-Tong n-Butane oxidation over VPO catalysts supported on SBA-15. *J. Catal.*, 2006, **238**(1), 232–241.
24. Xiao C.Y., Chen X., Wang Z.Y., Ji W.J., Chen Y., Au C.T. The novel and highly selective fumed silica-supported VPO for partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 223–228.
25. Bueno J.M.C., Bethke G.K., Kung M.C.; Kung H.H. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and SiO₂ support. *Catal. Today*, 1998, **43**(1-2), 101–110.
26. Sidorchuk V.V., Diyuk E.A., Zazhyhalov V.A. Phase evolution in V₂O₅-H₃PO₄-organic component systems during barothermal treatment. *Inorg. Mater.*, 2007, **43**(4), 406–411.
27. Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Hutchings G.J. Preparation of vanadium phosphate catalyst precursors using a high pressure method. *Catal. Today*, 2005, **99**(1-2), 131–136.
28. Sidorchuk V., Zazhyhalov V., Khalameida S., Diyuk E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Kuznetsova L. Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form xerogels, aerogels and mesostructures. *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**(9), 1096–1105.
29. Lopez-Sanchez J.A., Griesel L., Bartley J.K., Wells R.P.K., Liskowski A., Su D., Schlogl R., Volta J.-C., Hutchings G.J., High temperature preparation of vanadium phosphate catalysts using water as solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(16), 3525–3533.
30. Zazhyhalov V.A., Diyuk E.A., Sidorchuk V.V. Development of VPO catalysts supported on mesoporous modified material based on an aerosol gel. *Kinet. Catal.*, 2014, **55**(3), 399–408.

31. Spivey J.J., Gulians V.V., Carreon M.A. Vanadium-phosphorus-oxides: From fundamentals of n-Butane oxidation to synthesis of new phases. *Catalysis*, 2005, **18**, 1–45.
32. Zazhigalov V.O., Kiziun O.V. The obtaining of the anhydride products by oxidation of n-pentane on the VPO catalysts. *Catalysis and Petrochemistry* 2020, **30**, 19-37. [in Ukrainian].
33. Amorós P., Ibáñez R., Martínez-Tamayo E., Beltrán-Porter A., Beltrán-Porter D., Villeneuve G. New vanadyl hydrogenphosphate hydrates. Electronic spectra of the VO²⁺ ion in the VO(HxPO₄)_x·yH₂O system. *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24**(11), 1347–1360.
34. Ryumon N., Imai H., Kamiya Y., Okuhara T. Effect of water vapor on the transformation of VOHPO₄·0,5H₂O in to (VO)₂P₂O₇. *Appl. Catal., A*, 2006, **297**, 73–80.
35. Ledoux M.J., Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P.L, Lerou J.J High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β-SiC, Si₃N₄, and BN. *J. Catal.*, 2001, **203**(2), 495–508.
36. Misono M. Selective Oxidation of Butanes. Toward Green/Sustainable Chemistry. *Top. Catal.*, 2002, **21**(1-3), 89–96.
37. Zazhigalov V.A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 1999, **35**(5), 247–257.

Надійшла до редакції 06.06.2022 р.

Synthesis and properties of VPO catalysts for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride

Olena A. Diyuk

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine, General Naumov Street, 13, Kyiv 03164, Ukraine;
diyukhelen@ukr.net*

Bulk and supported vanadium-phosphorus oxide VPO catalysts were synthesized by traditional and barothermal methods. It was shown that the use of aerosil as a support for the VPO phase, depending on the time of its introduction into the reaction mixture. It can lead to the formation of catalyst precursor of vanadyl hydrogen phosphate $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, or a phase of vanadyl pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ as already the catalytically active phase for selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. The use of a modified aerosil gel formed from pyrogenic aerosol, as a support for the VPO phase, leads to the formation of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ phase. It has been found that the nature of support affects the features of formation of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ phase, in particular, the ratio of crystallographic planes in resulting VPO phase. The use of aerosil as a support leads to a decrease in the relative content of the basal plane, while use of aerosil gel leads to an increase in the relative content of the basal plane in applied VPO phase. The catalytic properties of bulk and supported VPO samples were studied in the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride in standard (1.7 vol.%) and enriched (3.4 vol.%) *n*-butane mixtures. It has been found that in an enriched *n*-butane mixture for bulk samples, the *n*-butane conversion and selectivity for maleic anhydride are sharply reduced. It has been found that supported VPO samples have a higher specific rate of *n*-butane oxidation and higher productivity compared to bulk samples. It was shown that use of barothermal synthesis and aerosol gel as a support made it possible to increase the selectivity of maleic anhydride, which is associated with an increase in the relative content of the basal plane of VPO phase. The achieved improved catalytic properties of VPO catalysts supported with aerosol gel make recycling technology promising. This can make the production of maleic anhydride more economical.

Keywords: VPO-catalysts, *n*-butane, maleic anhydride, catalytic oxidation.