

## ВПЛИВ ПРОМОТУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ VPO-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

О.В. Чебуракова, В.О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, 03680 Київ-164*

*В органічному середовищі синтезовано VPO-вмісний каталізатор, допований Mo, Bi, Te, Zr, La, та досліджені його фізико-хімічні властивості методами РФА, РФЕС, ІЧ-спектроскопії, адсорбції. Кислотні характеристики одержаних зразків вивчались методами ТПД амоніаку та селективним перетворенням 2-метил-3-бутин-2-олу. Показано, що каталітична активність зразків залежить від енергії зв'язку O1s-електронів поверхні. Селективність утворення фталевого ангідриду зростає із підвищенням льюїсівської кислотності поверхні.*

*A VPO-catalyst promoted with Mo, Bi, Te, Zr, La was prepared in organic medium and studied by methods of XRD, XPS, IR spectroscopy, and adsorption. Their acidic characteristics were studied by means of TPD of ammonium and selective transformation of 2-methyl--3-butyne-2-ol. The catalytic activity of these samples was shown to correlate with bonding energy of surface O1s-electrons). The selectivity of phthalic anhydride formation grows with increase in surface Lewis acidity.*

### Вступ

Як відомо, фталевий ангідрид (ФА) використовується у виробництві фарб, лікарських препаратів, пластифікаторів, поліефірів та ін. Його виробляють шляхом окиснення *o*-ксилолу у присутності промотованого V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> каталізатора і при 370°C досягають виходу продукту біля 70 мол.%. Значно дешевшою сировиною для одержання ФА є *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Проте, необхідно зазначити складність цього процесу, внаслідок якого з молекули, що містить 5 атомів вуглецю, одержують продукт з 8 атомами. Вже перші роботи [1, 2] із використання VPO-вмісного каталізатора в цій реакції виявили його перспективність, однак високих виходів продукту досягнуто не було. Причиною цього, на наш погляд, є недостатнє дослідження факторів, що визначають властивості поверхні каталізаторів і, як наслідок, їхні каталітичні характеристики. Це обумовило напрямок даного дослідження. Як модифікуючі домішки використано Mo, Te, Bi, Zr, La, що істотно різняться за електронегативністю, донорно-акцепторними та кислотно-основними властивостями.

### Експериментальна частина

VPO-вмісні каталізатори, модифіковані (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>×4H<sub>2</sub>O, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×5H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O, синтезовано за відомою методикою [3] в органічному диспергаторі (*n*-бутанолі). Синтез включає (i) безпосередньо синтез з утворенням попередника VPO каталізатора, (ii) видалення органічного диспергатора, (iii) вакуумне висушування при 250°C та (iv) активацію попередника в реакційній суміші (1,7 об.% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> у повітрі) при 440°C протягом 96 год. Введення промотуючих домішок

здійснювали на стадії безпосереднього синтезу. Одержані зразки та стан їхньої поверхні досліджено методами рентгенофазового аналізу (РФА), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), ІЧ-спектроскопії, адсорбції (БЕТ), термопрограмованої десорбції (ТПД) амоніаку та селективного перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу (Мбол). Тестування одержаних каталізаторів проведено в реакції парціального окиснення *n*-пентану в апараті проточного типу при використанні реакційної суміші (1,8 об.% *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> у повітрі) в діапазоні температур 180-420°C. Аналіз продуктів реакції здійснювали методом газової хроматографії за методикою [3].

## Результати та їхнє обговорення

Методом РФА виявлено, що введення домішок Ві, Те, Zr не впливає на фазовий склад композиції, яка містить фазу VOHPO<sub>4</sub>×0,5H<sub>2</sub>O. Введення La веде до утворення VOPO<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O. Більш складна картина спостерігається при введенні Мо: при Мо/V≤0,1 основною фазою є VOHPO<sub>4</sub>×0,5H<sub>2</sub>O; при збільшенні кількості молібдену основною фазою є (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>). При введенні La та Ві встановлено також утворення фосфатів LaPO<sub>4</sub> та ВіPO<sub>4</sub>.

Дані ІЧ-спектроскопії узгоджуються з результатами фазового аналізу. Для цих зразків визначено наявність смуг поглинання при 413-417, 675-687, 975-976, 1187-1194, 1381-1382, 1631-1637 см<sup>-1</sup>, які характерні для фази VOHPO<sub>4</sub>×0,5H<sub>2</sub>O.

Введення промоторів змінює величину питомої поверхні вихідного зразка (табл. 1). Домішки Ві та Те її дещо зменшують у порівнянні з непромотованим зразком, але чіткої залежності питомої поверхні від вмісту домішки не спостерігається. Введення Zr, La та Мо веде до збільшення питомої поверхні, при цьому її величина зростає зі збільшенням кількості домішки в зразку.

Аналіз поверхні зразків (табл. 2) методом РФЕС свідчить, що введення домішок практично не впливає на енергію зв'язку (E<sub>зв.</sub>) V2p- та P2p-електронів. Винятком є VPLaO-зразок, для якого спостерігається збільшення E<sub>зв.</sub> V2p-електронів. Значення E<sub>зв.</sub> V2p-електронів характерні для ванадію у валентному стані +4, що також підтверджує ступінь окиснення ванадію за даними РФЕС (за рівнянням з роботи [4]). У випадку зразків з домішками La ступінь окиснення дорівнює +(4,7-4,8), що свідчить про наявність іонів V<sup>+5</sup>, які входять до складу фази VOPO<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O.

Введення домішок до VPO-матриці у всіх випадках збільшує співвідношення P/V на поверхні (табл. 2). Дослідження адсорбції NH<sub>3</sub> на поверхні синтезованих зразків показало, що для домішок однієї природи (при зміні їхньої концентрації) спостерігається кореляція між співвідношенням P/V на поверхні та кількістю адсорбованого NH<sub>3</sub> (рис. 1, а). Однак, при розгляді домішок різної природи (при Me/V=const), в загальному випадку, кореляції між кількістю адсорбованого NH<sub>3</sub> та (P/V)<sub>S</sub> не існує (рис. 1, б). Відомо, що адсорбція луку може відбуватися як на центрах Бренстеда, так і на центрах Льюїса, якими можуть бути не лише іони ванадію, а також введені в матрицю іони інших металів. Кислотні властивості цих центрів істотно різняться, тому в цьому випадку кореляція між A NH<sub>3</sub> та (P/V)<sub>S</sub> відсутня.

Дослідження каталітичних властивостей синтезованих зразків показало, що основними продуктами парціального окиснення *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> є малеїновий ангідрид (МА) та ФА. В продуктах реакції присутні СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, цитраконовий ангідрид (ЦА). Шляхом зміни швидкості потоку реакційної суміші визначено швидкість реакції. Наведені на рис. 2 дані показують, що питома швидкість окиснення *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> збільшується зі зменшенням E<sub>зв.</sub> O1s-електронів. Відомо, що зменшення енергії зв'язку O1s-електронів супроводжується підвищенням ефективного негативного заряду на атомах кисню. Можна припустити, що у лімітуючій стадії (активація *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) відбувається відщеплення протона від молекули вуглеводню з його фіксацією на поверхневих атомах кисню. Отже, для підвищення

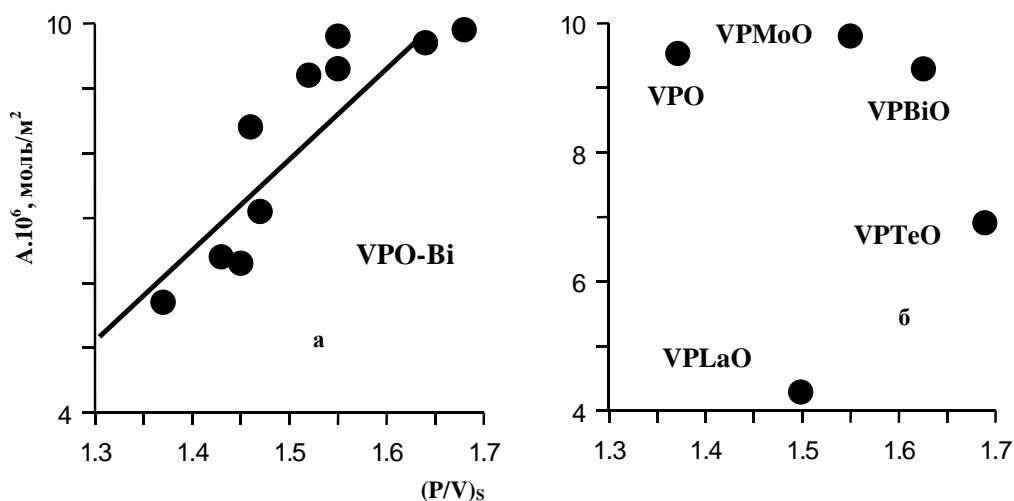
швидкості реакції окиснення  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  перспективним є введення домішок, що мають донорні властивості та здатні підвищувати негативний заряд на атомі кисню.

**Таблиця 1.** Залежність питомої поверхні від атомного співвідношення Me/V в VPO-Me каталізаторах

Зразок	Me/V	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Me/V зразка VPO-Bi	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
VPO	0	15,1	0,05	12,2
VPO-Bi	0,05-0,35	11,0-12,8	0,075	11,5
VPO-La	0,10-0,40	16,9-31,3	0,100	12,5
VPO-Mo	0,10-0,30	16,1-36,5	0,200	12,2
VPO-Te	0,05-0,20	8,8-10,5	0,250	11,6
VPO-Zr	0,10-0,20	18,2-26,1	0,300	12,8

**Таблиця 2.** Результати дослідження VPMoO-каталізаторів методом РФЕС

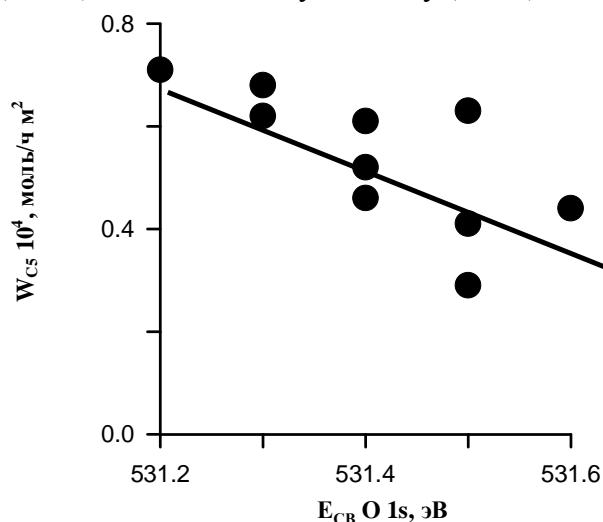
Зразок	Енергія зв'язку електронів, eV			(P/V) <sub>s</sub>
	V 2p	P 2p	O 1s	
VPO	517,2	133,8	531,5	1,37
VPO-Bi	517,1-517,4	133,6-133,9	531,1-531,4	1,43-1,68
VPO-Zr	517,2-517,3	133,7-133,9	531,0-531,4	1,55-1,72
VPO-Mo	517,4-517,5	133,7-133,8	531,8-532,0	1,38-1,54
VPO-Te	517,2-517,4	133,6-133,7	531,9-532,2	1,62-1,83
VPO-La	518,2-518,3	134,0-134,1	529,8-531,2	1,41-1,54



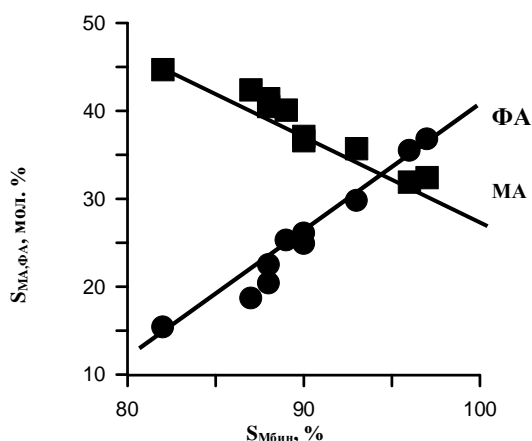
**Рис. 1.** Залежність кількості адсорбованого на поверхні VPMoO-зразків амоніаку (A) від співвідношення (P/V)<sub>s</sub> в спектрах РФЕС.

З робіт [5, 6] відомо, що на селективність утворення продуктів, які мають кислий характер (у даному випадку МА та ФА) можуть впливати кислотно-основні властивості поверхні каталізатора. Порівняння визначених нами значень селективності за МА та ФА з кількістю адсорбованого  $\text{NH}_3$  показало, що такої прямої залежності не існує. В зв'язку з цим нами була застосована реакція перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу (Мбол) [7, 8], яка

дозволяє окремо визначити центри Бренстеда та Льюїса за селективністю утворення 3-метил-2-бутен-2-олу (Мбал) та 3-метил-3-бутен-1-іну (Мбін), відповідно.



**Рис. 2.** Залежність питомої швидкості окиснення *n*-пентану від енергії зв'язку O1s-електронів поверхні каталізаторів.



**Рис. 3.** Порівняння селективностей *S* утворення малеїнового та фталевого ангідридів з *n*-пентану та 3-метил-3-бутен-1-іну (Мбін) з 2-метил-3-бутин-2-олу (Мбол) на VPMoO-зразках.

Наведені на рис. 3 дані показують, що селективність по ФА зростає з підвищенням селективності утворення метилбутину, який характеризує льюїсівську кислотність поверхні. В той же час селективність по МА знижується зі збільшенням цього типу кислотності. Наведені дані добре узгоджуються з запропонованою нами раніше схемою окиснення  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  [9].

## Висновки

Наведені дані з впливу фізико-хімічних властивостей поверхні VPO-зразків на їхні каталітичні параметри дозволяють обґрунтувати підхід до вдосконалення VPO-каталізаторів в реакціях окиснення нижчих парафінів шляхом введення в них домішок певної природи. Зокрема, на підвищення швидкості окиснення  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  впливають домішки, які є донорами електронів, наприклад лужні та лужно-земельні метали. Введення цих компонентів до VPO-матриці призводить до збільшення ефективного негативного заряду на атомі кисню, що в свою чергу впливає на активність каталізатора. Для регулювання селективності за головним продуктом (фталевий ангідрид) необхідні

домішки, що підвищують льюїсівську кислотність поверхні VPO-каталізаторів. До них можуть бути віднесені перехідні метали в вищому ступені окиснення.

## Література

1. Centy G., Burrattini M., Trifiro F. Oxi-condensation of *n*-pentane to phthalic anhydride // Appl. Catal. – 1987. – V. 32, N 2. – P.353-356.
2. Centy G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of C4-C5 alkanes // Chem. Eng. Sci. – 1990. – V. 45, N 8. – P.2589-2596.
3. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Pyatnitzkaya A.I., Komashko G.A., Belousov V.M. Properties of cobalt-promoted (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the oxidation of butane // Appl. Catal. - 1993. – V. 96, N 1. – P.135-150.
4. Coulston G.W., Thompson E.A., Harron N. Characterization of VPO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy // J. Catal. – 1996. - V. 163. – P.122-129.
5. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 327 С.
6. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. – Киев: Наук. думка, 1978. – 375 с.
7. Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M. Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids // Appl. Catal. – 1991. – V. 78, N 2. - P.213-225.
8. Audry F., Hoggan P.E., Saussey J., Lavalley J.C., Lauron-Pernot H., Le Govic A.M. Infrared study and quantum calculations of the conversion of methylbutynol into hydroxymethylbutanone on zirconia // J. Catal. – 1997. – V. 168, N 2. – P.417-481.
9. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of *n*-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts // Catal. Commun. – 2001. – N 2. – P.375-378.