

Парциальное окисление *n*-пентана в присутствии VPBiO-катализаторов

В.А. Зажигалов, Е.В. Чебуракова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев 164, ул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Изучено селективное окисление *n*-пентана на VPO-катализаторах с добавкой висмута ($Bi/V = 0-0,30$). Катализаторы исследованы методами рентгеновского фазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, определены их удельная поверхность и кислотные характеристики. Установлено, что введение висмута увеличивает содержание фосфора на поверхности и изменяет их кислотные характеристики. Показано, что удельная каталитическая активность образцов в окислении *n*-пентана коррелирует с эффективным отрицательным зарядом кислорода поверхности (E_{cb} , $O 1s$ -электронов). Селективность образования цитраконового ангидрида растет с увеличением общей кислотности поверхности. Селективность по малеиновому ангидриду повышается с увеличением бренстедовской кислотности поверхности, в то время как селективность образования фталевого ангидрида растет с увеличением льюисовской кислотности. Предложены пути образования продуктов парциального окисления при окислении *n*-пентана на данных катализаторах.

Реакции окисления низших парафинов, являющихся дешевой сырьевой базой, привлекают пристальное внимание исследователей. Успехи, достигнутые в разработке процесса окисления *n*-бутана до малеинового ангидрида (МА), предопределили развитие работ по парциальному окислению *n*-пентана. В первых исследованиях по окислению *n*-пентана на VPO-катализаторах [1, 2] были получены результаты, демонстрирующие возможность достижения высокого выхода фталевого ангидрида (ФА). Позже было показано, что основным продуктом парциального окисления *n*-пентана является МА, количество которого в продуктах превосходит содержание ФА [3–7]. Установлено, что соотношение данных ангидридов зависит от состояния поверхности VPO-катализатора [8] и наличия добавок (Fe и Co) [9]. Наряду с указанными выше ангидридами при окислении *n*-пентана на VPO-катализаторах образуется также цитраконовый (метилмалеиновый) ангидрид (ЦА) [5, 6], что было подтверждено и другими авторами [10]. Механизм образования продуктов парциального окисления *n*-пентана обсуждался в работах [2, 5, 7, 10–12].

Несмотря на перспективность реакции окисления *n*-пентана, как возможную альтернативу окислению *o*-ксилола до ФА, только в работе [9] было рассмотрено влияние добавок на свойства VPO-композиции. В данном исследовании представлены результаты влияния добавки висмута на свойства VPO-катализатора.

Экспериментальная часть

VPBiO-катализаторы были синтезированы, согласно методике [13]. Добавку висмута вводили одновременно с V_2O_5 , используя при этом $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. В приготовленных образцах атомное соотношение P/V

было постоянным – 1,15, а величина Bi/V изменялась в интервале от 0 до 0,35. Активная масса предшественника катализатора выделена путем испарения растворителя с последующей ее сушкой в течение 8 ч при температуре 250 °С, остаточном давлении 0,02–0,04 кг/см². Образцы прессовали, дробили и отсеивали фракцию 0,25–0,50 мм, которую использовали в каталитических испытаниях.

Исследование образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и методика обработки полученных результатов описаны в работе [13]. Степень окисления ванадия на поверхности определяли из данных РФЭС, используя уравнение, приведенное в работе [14].

Кислотные свойства образцов определяли двумя методами: а) по адсорбции NH_3 из потока гелия и его последующей термопрограммированной десорбции (ТПД) аналогично [13] с масс-спектрометрическим анализом [15] и разложением кривых ТПД на персональном компьютере; б) по превращению 2-метил-3-бутин-2-ола (Мбол) при температуре 180 °С аналогично работе [16]. Превращение Мбол на кислотных центрах происходит с образованием 3-метил-3-бутен-1-ина (Мбин) и 3-метил-2-бутен-1-ола (Мбал), при этом сильные центры Льюиса катализируют образование Мбин, а центры Бренстеда – Мбал [16, 17]. Ацетон и ацетилен возникают на основных центрах.

Предварительно все катализаторы были активированы в процессе окисления *n*-бутана (об. долей в воздухе 1,7 %) в течение 96 ч при 440 °С. Реакцию окисления *n*-пентана (Fluka) проводили в стальном реакторе с внутренним диаметром 6 мм с использованием реакционной смеси, содержащей об. долей парафина в

воздухе 1,8 %. Объемную скорость потока реакционной смеси изменяли в пределах 12–46 см³/мин (загрузка катализатора 0,5 см³) при температуре 180–420 °С. Состав исходной смеси и продуктов реакции анализировали с помощью термостатированных (150–160 °С) кранов-дозаторов методом газовой хроматографии (ГХ) на двух хроматографах "Chrom-5" с записью хроматограмм на персональном компьютере. Для анализа O₂, CO использовали цеолит NaX (длина колонки $l = 2$ м, $t = 10$ –11 °С, ДТП), CO₂ и углеводородов – силикагель КСК-2,5 ($l = 3$ м, $t = 50$ –150 °С, 20 град/мин, ДТП). Кислородсодержащие продукты анализировали с помощью колонки, содержащей F-50 (мас. долей 5 %) на "Chromosorb" ($l = 2,5$ м, подъем температуры ступенчатый: $t = 120$ –170 °С (15 град/мин), при 170 °С – 2 мин, $t = 170$ –220 °С (25 град/мин), ПИД).

Для определения возможных полупродуктов, концентрация которых могла быть ниже чувствительности ГХ метода анализа, использовали конденсатор (после кранов-дозаторов), который позволял дополнительно собирать продукты реакции и после их растворения в ацетонитриле анализировать на хроматографе "Varian 3400" (капиллярная колонка DB-1) и масс-спектрометре "Incos-50 Finnigan". Анализ проводили периодически, после накопления продуктов в течение 4–5 ч.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА, все образцы предшественника содержали в своем составе фазу VOHPO₄·0,5H₂O (наиболее интенсивные рефлексy при $d = 0,570; 0,451; 0,367; 0,329; 0,310; 0,294; 0,278; 0,265$ и $0,185$ нм). При соотношении $Bi/V > 0,1$ появлялись дополнительные рефлексy с $d = 0,442; 0,352; 0,303; 0,286; 0,245$ и $0,216$ нм, относящиеся к фазе BiPO₄, интенсивность которых росла с увеличением количества добавки. Активация катализаторов в реакции окисления *n*-бутана вела к полному переходу фазы VOHPO₄·0,5H₂O в (VO)₂P₂O₇, который характеризовался интенсивными линиями с $d = 0,388; 0,313; 0,298$ и $0,194$ нм.

Введение висмута в VPO-предшественник вызывало небольшое снижение величины его удельной поверхности (табл.1), при этом содержание висмута не влияло на эту величину. После активации и проведения каталитической реакции удельная поверхность увеличивалась по сравнению с ее значением у предшественника.

Расчет степени окисления ванадия на основе данных РФЭС показал (табл. 2), что она близка к + 4. Некоторое превышение этой величины может быть связано с наличием на поверхности катализаторов избытка фосфора (табл. 2). Известно [18], что энергия связи O 1s-электронов в пентоксиде фосфора (533,8 эВ) значительно выше, чем в пентоксиде ванадия (531,2 эВ). В результате наличие избыточного фосфора увеличивает значение энергии связи O 1s. В основу расчета по-

жено определение разницы $\Delta (O 1s - V 2p)$ для оксидов ванадия с различной степенью его окисления. В случае фосфатов ванадия сдвиг энергии связи O 1s-электронов приводит к некоторому завышению значения степени окисления ванадия. Абсолютное значение энергии связи V 2p-электронов (табл. 2) практически постоянно и близко к величине (517,3 эВ), характерной для (VO)₂P₂O₇ [19], содержащего V⁴⁺.

Таблица 1. Удельная поверхность и кислотные характеристики VPBiO-катализаторов

Обра- зец	Атом- ное отно- ше- ние Bi/V	Удельная поверх- ность, м ² /г		Адсорбция и ТПД NH ₃ *		Превращение Мбол**		
		пред- шест- вен- ник	по- сле ката- лиза	A·10 ⁶ , моль м ²	С/А	Кон- вер- сия, %	Селектив- ность, %	
							Мбин	Мбал
VP-0	0	15,1	17,2	5,7	0,52	64	87	13
VP-5	0,050	12,2	14,3	6,4	0,50	80	88	12
VP-7,5	0,075	11,5	13,6	7,1	0,55	77	90	10
VP-10	0,100	12,5	14,1	8,4	0,57	79	90	10
VP-15	0,150	11,4	14,0	9,2	0,61	68	97	3
VP-17	0,170	11,0	13,0	9,3	0,61	72	96	4
VP-20	0,200	12,2	14,5	9,8	0,64	63	93	7
VP-25	0,250	11,6	14,7	9,7	0,65	61	89	11
VP-30	0,300	12,8	14,4	9,9	0,63	55	88	12
VP-35	0,350	11,5	14,0	6,3	0,52	49	82	18

Здесь и в табл. 3: * Образцы после катализа,

** Образцы после катализа

Таблица 2. Результаты исследования VPBiO-катализаторов методом РФЭС

Обра- зец	Энергия связи электронов, эВ			(P/V) _s	Степень окисления ванадия	
	V 2p	P 2p	O 1s		Расчет по уравнению [21]	Химический анализ
VP-5	517,1	133,7	531,5	1,43	4,03	3,97
VP-7,5	517,3	133,8	531,4	1,47	4,23	4,02
VP-10	517,2	133,8	531,4	1,46	4,16	3,96
VP-15	517,1	133,9	531,3	1,52	4,16	3,89
VP-17	517,2	133,7	531,2	1,55	4,30	3,96
VP-20	517,4	133,9	531,3	1,55	4,37	4,04
VP-25	517,1	133,6	531,4	1,64	4,10	4,02
VP-30	517,3	133,7	531,5	1,68	4,16	3,96
VP-35	517,1	133,8	531,6	1,45	3,96	4,05

Данные табл. 1 показывают, что введение висмута в VPO-катализатор повышает количество адсорбированного аммиака, т. е. число кислотных центров. Исключением является образец, содержащий значительное количество добавки Bi (VP-35). ТПД аммиака не сопровождается образованием продуктов его окисле-

ния, что согласуется с данными, полученными ранее на других VPO-катализаторах [20, 21]. Увеличение содержания висмута (исключение – образец VP-35) приводит к росту относительной доли центров, прочно адсорбирующих основание (С/А – соотношение количества аммиака (С), десорбирующегося в диапазоне 250–500 °С, к общему количеству (А) адсорбированного основания), т. е. сильнокислотных центров. Наблюдается определенная зависимость между количеством адсорбированного аммиака, его прочно адсорбированной частью (табл. 1) и атомным соотношением P/V на поверхности катализаторов (табл. 2). Это позволило предположить, что изменение кислотности катализатора связано с ростом числа POH-групп. Такому предположению, однако, противоречат результаты, полученные при изучении реакции превращения Мбол (табл. 1), которые указывают на экстремальный характер изменения количества центров Бренстеда (селективность образования Мбол) с увеличением содержания висмута в катализаторе. Следовательно, адсорбция аммиака происходит на центрах как Бренстеда, так и Льюиса.

Продуктами парциального окисления *n*-пентана на VPBiO-катализаторах являются: МА, ФА и ЦА (основные продукты), уксусная и акриловая кислоты, олефины C₄ и бутадиев. Следовые количества пентанола(ов), бензойной кислоты, тетрагидрофталиевого ангидрида обнаружены масс-спектрометрическим анализом.

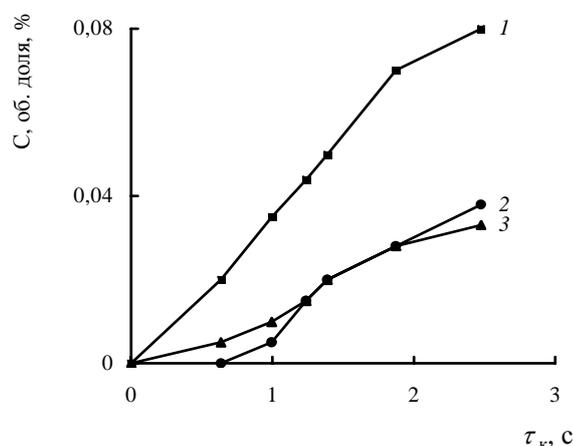


Рис. 1. Зависимость концентрации малеинового (1), фталевого (2) и цитраконового (3) ангидридов от времени контакта (τ_k) при окислении *n*-пентана на VPBiO(VP-20)-катализаторе ($t = 250$ °С)

Зависимость изменения концентрации основных продуктов парциального окисления от времени контакта τ_k (рис. 1) показала, что в первую очередь образуются МА и ЦА. ФА появляется при более значительном τ_k . Во всем изученном диапазоне температур концентрация МА в продуктах реакции превышает содержание ФА. Зависимость концентрации ЦА и ФА

от температуры имеет экстремальный характер, при этом для первого из них максимум наблюдается при более низкой температуре. Наличие максимума для концентрации ЦА (310–20 °С) может быть объяснено его окислением с образованием МА. В случае ФА наличие максимума при 350–360 °С трудно объяснить окислением ФА. Известно [22], что в окислении оксиллола он образуется с максимальной селективностью при значительно более высокой температуре.

Введение добавки висмута в VPO-катализатор повышает удельную скорость окисления *n*-пентана и его конверсию (табл. 3). Максимальная удельная скорость окисления наблюдается для образцов с атомным соотношением при $Bi/V = 0,17–0,20$, а конверсия – с соотношением $Bi/V = 0,20–0,25$. Из сопоставления данных таблиц 2 и 3 видно, что удельная скорость окисления увеличивается с уменьшением энергии связи O 1s-электронов на поверхности катализаторов. Уменьшение $E_{св}$ O 1s характеризует увеличение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода, т. е. он определяет рост скорости реакции окисления *n*-пентана. Подобные зависимости наблюдали ранее для окисления пропана [23] и *n*-бутана [24].

Таблица 3. Свойства VPBiO-катализаторов в реакции окисления *n*-пентана (300 °С, $\tau_k = 1,4$ с)

Образец	Конверсия, %	Скорость окисления, $W \cdot 10^4$, моль/(ч·м ²)	Селективность*, мол. доля, %		
			МА	ФА	ЦА
VP-0	21,2	0,34	42,4	18,7	0
VP-5	22,9	0,42	40,5	20,4	1,8
VP-7.5	25,3	0,47	37,1	24,9	4,7
VP-10	27,6	0,52	36,6	26,1	6,8
VP-15	30,2	0,62	32,4	36,8	10,4
VP-17	34,8	0,71	31,9	35,5	10,1
VP-20	37,5	0,68	35,7	29,8	11,2
VP-25	36,4	0,61	40,1	25,3	11,7
VP-30	35,9	0,63	41,4	22,5	10,9
VP-35	24,7	0,44	44,7	15,4	2,7

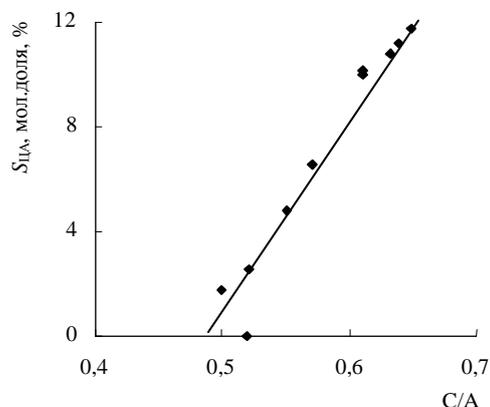


Рис. 2. Зависимость селективности образования цитраконового ангидрида ($S_{ЦА}$) при окислении *n*-пентана на VPBiO-катализаторах от доли сильнокислотных центров (С/А)

При введении висмута неактивный в образовании ЦА VPO-образец проявлял активность (табл. 3). Зависимость селективности по ангидриду от содержания висмута в образце имела экстремальный характер (максимум при $Bi/V = 0,20-0,25$). Наблюдался рост селективности по ЦА с увеличением доли сильноокислотных центров на поверхности катализаторов (рис. 2).

Селективность образования МА уменьшалась при введении висмута и снижалась с ростом содержания добавки до соотношения $Bi/V = 0,17$. При дальнейшем увеличении концентрации висмута в образце селективность по МА росла. Зависимость селективности по ФА от содержания висмута в катализаторе имела инверсионный характер: сначала она повышалась, а с увеличением соотношения $Bi/V > 0,17$ снижалась.

Сопоставление селективности по МА и ФА с результатами, полученными при исследовании реакции превращения Мбол, показало наличие корреляции между этими параметрами (рис. 3). Видно, что селективность по МА снижалась с увеличением селективности образования Мбин, которая характеризует наличие сильноокислотных центров Льюиса. Селективность по ФА, наоборот, росла с увеличением количества данных центров.

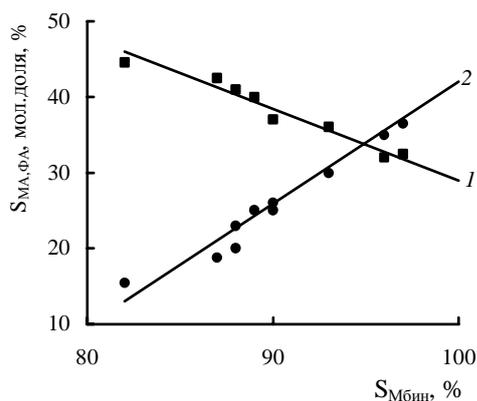


Рис. 3. Зависимость селективности образования малеинового (1) и фталевого (2) ангидридов при окислении *n*-пентана на VPBiO-катализаторах от селективности образования Мбин при превращении Мбол на данных образцах

Предложена общая схема (рис. 4) превращения *n*-пентана в кислородсодержащие продукты на VPBiO-катализаторах. Согласно схеме, с учетом механизма окисления *n*-бутана на $(VO)_2P_2O_7$ [25, 26], активация молекулы *n*-пентана происходит с последовательным отрывом протонов от первого и четвертого атомов углерода (C^1 и C^4) и их фиксации на кислороде поверхности катализатора (ванадийный кислород). Зависимость удельной скорости окисления от эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода свидетельствует в пользу этого. Присутствие сильноокислотных центров способствует изомеризации углеводородного фрагмента, окисление которого ведет к образованию

ЦА, а отрыв метильной группы — к возникновению нестабильного радикала C_4 . Подобные радикалы превращаются в олефины C_4 или окисляются до CO_x , главным образом до CO_2 [27]. Олефиновые структуры окисляются с образованием МА (малеиновой кислоты) по известному механизму [25–28]. Увеличение брэнстедовской кислотности поверхности способствует десорбции данного продукта и повышает селективность по нему (рис. 3). ФА образуется по реакции Дильса–Альдера при взаимодействии МА и диолефиновых (олефиновых) структур C_4 . Известно [29], что реакция Дильса–Альдера с участием бутадиена протекает в прямом направлении при температуре 200–300 °С. В пользу данного пути образования ФА свидетельствуют и зависимости образования продуктов, которые показывают, что ФА появляется в продуктах при более высокой температуре и времени контакта, чем МА.

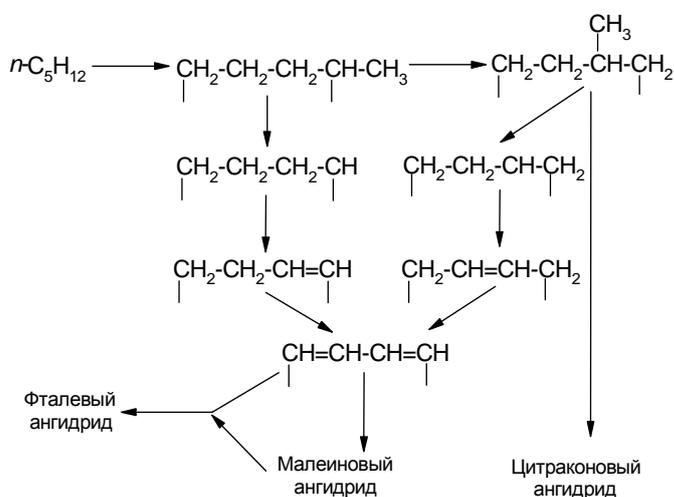


Рис. 4. Схема превращения *n*-пентана на VPBiO-катализаторах

Следовательно, ФА образуется только после наличия в продуктах достаточных концентраций МА и олефиновых структур C_4 . Отметим, что ранее в работе [12] методом ТАР (Temporary Analysis of Products) также было показано более позднее образование ФА по отношению к МА при окислении *n*-пентана и в то же время одновременное их формирование при окислении олефина C_5 . Установленное нами методом масс-спектрометрии наличие в продуктах окисления *n*-пентана тетрагидрофталевого ангидрида, который с высокой селективностью окисляется во ФА [30], также свидетельствует в пользу реакции Дильса–Альдера. Наличие максимума концентрации ФА при низких температурах (см. выше) может быть объяснено как лимитированием процесса низкой стационарной концентрацией олефинов C_4 , которые параллельно окисляются в МА, так и обратимостью реакции Дильса–Альдера при повышенных температурах. Связь между селективностью по ФА и льюисовской кислотностью (рис. 3) может быть объяснена стабилизацией адсорби-

рованных олефиновых структур на этом типе центров. Следовательно, селективность по ФА и МА определяется различными центрами поверхности VPO-катализатора, что согласуется с выводом работы [7].

Таким образом, проведенные исследования влияния добавки висмута на свойства VPO-катализатора в реакции окисления *n*-пентана показали возможность изменения селективности образования продуктов парциального окисления и перспективные пути ее регулирования. При введении добавок селективность по ЦА может быть повышена путем увеличения общей кислотности и силы кислых центров поверхности катализатора. Селективность по МА растет при увеличении брэнстедовской кислотности, а ФА – льюисовской кислотности поверхности катализаторов.

Авторы благодарны канд. хим. наук И.В. Бачериковой за исследование образцов катализаторов методом РФЭС и др., М. Геншеру (ИКФХП ПАН, г. Краков) за проведение масс-спектрометрического анализа.

Литература

- Centi G., Burattini M., Trifiro F., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (2), 353.
- Centi G., Trifiro F., *Chem. Eng. Sci.*, 1990, **45** (8), 2589.
- Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P., *Preparation of catalysts VI. Stud. Surf. Sci. Catal.*, Amsterdam, Elsevier, 1995, **91**, 727.
- Michalakos P.M., Birkeland K., Kung H.H., *J. Catal.*, 1996, **158** (2), 349.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Catal. Lett.*, 1996, **37** (1), 95.
- Зажигалов В.А., Михайлюк Б.Д., Стох Е. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1996, **32** (3), 186.
- Sobalik Z., Gonzalez-Carrazan S., Ruiz P., et al., *J. Catal.*, 1999, **185** (2), 272.
- Albonetti S., Cavani F., Trifiro F. et al., *J. Catal.*, 1996, **160** (1), 52.
- Cavani F., Colombo A., Trifiro F. et al., *Catal. Lett.*, 1997, **43** (2) 241.
- Cavani F., Colombo A., Giuntoli F. et al., *Catal. Today*, 1996, **32** (1), 125.
- Busca G., Centi G., *J. Amor. Chem. Soc.*, 1989, **111** (1), 46.
- Golinelli G., Gleaves J.T., *J. Mol. Catal.*, 1992, **73** (3), 353.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1993, **96** (1), 135.
- Coulston G.W., Thompson E.A., Herron N., *J. Catal.*, 1996, **163** (1), 122.
- Grinenko S., Stoch J., Podobinski J. et al., *Bull. Polish Acad. Sci., Chem.*, 2000, **48** (2), 145.
- Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M., *Appl. Catal.*, 1991, **78** (2), 213.
- Audry F., Hoggan P.E., Saussey J. et al., *J. Catal.*, 1997, **168** (2), 471.
- Нефедов В.И., *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Москва, Химия, 1984.
- Зажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Стох Е., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 419.
- Busca G., Centi G., Trifiro F. et al., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90** (7), 1337.
- Satsuma A., Hattori A., Furuta A. et al., *Ibid*, 1988, **92** (12), 2275.
- Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1991, **33** (3), 319.
- Sokolovskii V.D., *Ibid*, 1990, **32** (1), 1.
- Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal., A: General*, 1996, **134** (2), 225.
- Ziolkowski J., Bordes E., Courtine P., *J. Mol. Catal.*, 1993, **84** (2), 307.
- Zazhigalov V.A., *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation. 211th Nat. Meeting, New Orleans, Preprints, Amor. Chem. Soc.*, 1996, **41** (1), 207.
- Chakir A., Cathonnet M., Boettner J.C., et al., *Combust. Sci. and Techn.*, 1989, **65** (2), 207.
- Centi G., Trifiro F., Ebner J.R. et al., *Chem. Rev.*, 1988, **88** (1), 55.
- Ингольд К., *Теоретические основы органической химии*, Москва, Мир, 1973.
- Centi G., Lopez-Nieto J., Ungarelli F. et al., *Catal. Lett.*, 1990, **4** (3), 309.

Поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

Парціальне окиснення *n*-пентану за наявності VPBiO-катализаторів

В.О. Зажигалов, О.В. Чебуракова

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ 164, вул. Генерала Наумова, 13; факс: (044) 452-93-27*

Вивчено селективне окиснення *n*-пентану на VPO-катализаторах з домішкою вісмуту (Bi/V = 0 – 0,30). Катализатори досліджено методами рентгенівського фазового аналізу і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, визначені їх питома поверхня та кислотні характеристики. Встановлено, що введення вісмуту спричинює збільшення вмісту фосфору на поверхні та зміни їх кислотності. Показано, що питома каталітична активність зразків в окисненні *n*-пентану корелює з ефективним негативним зарядом кисню поверхні ($E_{\text{зв}} \text{ O } 1s$ -електронів). Селективність утворення цитраконового ангідриду зростає зі збільшенням загальної кислотності поверхні. Селективність по малеїновому ангідриду збільшується з ростом брэнстедовської кислотності поверхні, в той час як селективність утворення фталевого ангідриду зростає зі збільшенням льюїсовської кислотності. Запропоновано механізм утворення продуктів парціального окиснення при окисненні *n*-пентану на даних катализаторах.

n-Pentane partial oxidation on VPBiO catalysts

V.A. Zazhigalov, E.V. Cheburakova

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine,
Ukraine, 03164, Kyiv-164, General Naumov Str., 13, Fax (044) 452-93-27*

The selective oxidation of *n*-pentane on VPO catalysts with the bismuth additives (Bi/V = 0 – 0,30) has been studied. The catalysts have been investigated by XRD, XPS methods, their specific surface area and basic-acid characteristics have been determined. It has been established that the introduction of bismuth results in increase of a surface phosphorous content and change of their basic-acid properties. It has been shown that specific catalytic activity of the samples correlates with an effective negative charge of surface oxygen (B.E. of O 1s-electrons). The selectivity to citraconic anhydride grows with the increase of a surface total acidity. The selectivity to maleic anhydride increases with the augmentation of surface. Bronsted acidity, while the selectivity to phthalic anhydride grows with the increase of Lewis acidity. The routes of products formation in partial oxidation of *n*-pentane on the VPBiO catalysts have been proposed.