

УДК 544.72

О.В. Кізюн, В.О. Зажигалов

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ VPO-КАТАЛІЗАТОРІВ, МОДИФІКОВАНИХ ЙОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: kiz68@i.ua*

Вивчено вплив модифікування йонами перехідних металів ($Me=Ti, Fe, Zr, Mo, La, W, Ag, Ni$) на фізико-хімічні властивості поверхні ванадій-фосфатної (VPO) композиції. VPMeO-зразки були досліджені методами рентгенівського фазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, диференційного термічного аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Типи кислотних центрів на поверхні VPMeO-композицій визначали за адсорбцією піридину та 2,6-диметилпіридину. Встановлено, що введення іонів домішок та зміна їх вмісту ($Me/V=0.05-0.4$) в VPO-матриці у більшості випадків не впливають на її склад, окрім домішок іонів Mo, La та Ti . Показано, що промотування ванадій-фосфатної композиції йонами перехідних металів змінює її морфологію, енергію зв'язку $O1s$ -електронів, співвідношення P/V та кількість кислотних центрів на поверхні. Встановлено, що зміна кислотних властивостей поверхні VPMeO-зразків при введенні домішок, головним чином, визначається кислотністю Льюїса.

Ключові слова: *ванадій-фосфатні каталізатори, модифікування йонами перехідних металів, кислотні центри поверхні*

ВСТУП

Оксидна ванадій-фосфорна (VPO) композиція є перспективною в багатьох реакціях селективного окиснення алканів [1–8], а особливо – бутану та пентану, але на сьогоднішній день єдиним процесом, який реалізовано із застосуванням даного каталізатора в промислових масштабах, є одержання малеїнового ангідриду (МА) з *n*-бутану. Активним компонентом цього каталізатора є фаза пірофосфату ванадилу – $(VO)_2P_2O_7$, яка утворюється в процесі каталітичної реакції (активація каталізатора) з синтезованого напівгідрату гідрофосфату ванадилу $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (прекурсор каталізатора). Незважаючи на 30 років експлуатації VPO-каталізатора в окисненні *n*-бутану, його головні показники, селективність та вихід продукту істотних змін не зазнали, хоча спроби модифікації методу одержання прекурсора каталізатора чи його складу шляхом введення домішок іонів металів були зроблені неодноразово. Можливо, відсутність позитивного результату пов'язана з дослідженням, в окремо взятій роботі, як домішки лише одного елемента, при цьому в більшості випадків без

широкого варіювання його концентрації в базовій VPO-композиції, наприклад [9–16]. Винятком є домішки кобальту та вісмуту, які вивчені досить ретельно [17–20]. Проте, навіть в цих нечисельних дослідженнях було встановлено, що домішки, які були введені в VPO-матрицю, здатні змінювати як фазовий, так й поверхневий її склад, морфологію поверхні, ступінь окиснення ванадію, кислотні властивості та, як наслідок, впливати на каталітичні показники. Таким чином, на наш погляд, єдиним шляхом, який дозволив би змінити становище на краще, є проведення комплексних досліджень впливу різних за природою домішок металів, при зміні їх вмісту в VPO-композиції, визначення їх впливу на фізико-хімічні і каталітичні властивості та встановлення найбільш перспективних за природою домішок. В даній роботі представлено деякі результати такого дослідження, які показують вплив введення $Ti, Fe, Zr, Mo, La, W, Ag, Ni$, при зміні їх вмісту, на властивості поверхні базової VPO-композиції.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Базова VPO-композиція та VPMeO-зразки, де $Me - Ti, Fe, Zr, Mo, La, W, Ag$ та Ni ,

синтезувались по відомій методиці [20] в середо-вищі органічного розчинника, *n*-бутанолу, з V_2O_5 (чда) та H_3PO_4 (85 %). Домішки у вигляді їх солей, а саме, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч), $Ti(NO_3)_4$ (ч), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (чда), $(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2.5H_2O$ (ч), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (хч), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (чда), $AgNO_3$ (чда), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (чда), вводились на першій стадії синтезу одночасно з V_2O_5 . VPMeO- зразки готували з постійним атомним співвідношенням $P/V=1.15$, а атомне співвідношення Me/V змінювали в межах 0.05–0.40. Одержані VPMeO-зразки досліджувались методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі DRON-3М з використанням CuK_α випромінювання з довжиною хвилі 1.5418 Å. Стан поверхні (співвідношення елементів та їх валентність) VPMeO-зразків визначався методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі VG ESCA-3 з AlK_α випромінюванням (1486.6 eV). Стандартом для визначення енергії зв'язку остовних електронів елементів слугувала лінія C1s-електронів – 284.8 eV. Глибина елементного аналізу зразків до 5 нм. Для визначення термічної стабільності та фазових перетворень даних композицій проводився диференційний термічний аналіз (ДТА) на приладі Q-Derivatograph (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) у повітрі в межах температур 23–700 °C зі швидкістю нагріву 10 °C/хв. Як зразок порівняння, використовували Al_2O_3 та тиглі з Al_2O_3 . Вага зразка була 200 мг. Дослідження морфології поверхні VPMeO-зразків було проведено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) при використанні електронного мікроскопу Hitachi S-4000 з напругою на катоді 4 В (збільшення – 5000 разів, прискорююча напруга – 5 кВ). Кислотні властивості поверхні синтезованих зразків характеризували за кількістю адсорбованого піридину та 2,6-диметилпіридину за методикою, яка описана в роботах [11, 21, 22].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенівський фазовий аналіз. Дані РФА синтезованих VPMeO-зразків свідчать, що введення домішок при атомному співвідношенні $Me/V < 0.10$ (де $Me = Fe, Zr, Mo, Ag, W$ та Ni) не впливає на фазовий склад VPO-композиції, в якій фіксується лише фаза прекурсора – $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рис. 1). До неї належать

рефлекси при $d = 0.570, 0.451, 0.367, 0.329, 0.310, 0.294, 0.278, 0.265$ та 0.185 нм [23–26] при максимальній інтенсивності рефлексу від площини (130) з $d = 0.294$ нм. Збільшення вмісту Zr, Ni та Ag веде лише до зменшення інтенсивності рефлексів гідрофосфату ванадилу, хоча у випадку VPAgO-зразків інтенсивність рефлексу від площини (001) з $d = 0.570$ нм стає більшою, ніж від площини (130) з $d = 0.294$ нм. Для VPMoO-зразків при співвідношенні $Mo/V=0.10$ встановлено утворення фази $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)$, для якої характерні рефлекси з $d = 0.824, 0.412, 0.336, 0.291, 0.248, 0.189, 0.176, 0.165, 0.143$ нм, інтенсивність яких зростає із збільшенням вмісту молібдену (рис. 2). Зі зростанням вмісту домішок Fe та W в VPO-матриці відбувається її часткова аморфізація.

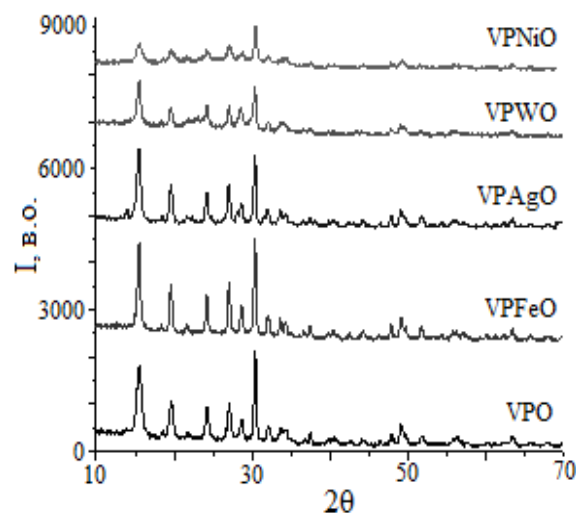


Рис. 1. РФА-спектри VPMeO-зразків з $Me/V \leq 0.10$; $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ фаза

В той же час, введення лантану у VPO-композицію веде до утворення фази $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, характерні рефлекси якої при $d = 0.712, 0.356, 0.304, 0.215, 0.195, 0.176, 0.152, 0.134, 0.131$ нм [27]. У VPLaO-зразках присутня також фаза $LaPO_4$ ($d = 0.444, 0.355, 0.307, 0.285, 0.218, 0.195, 0.188, 0.170, 0.156, 0.150, 0.132$ нм), інтенсивність рефлексів якої зростає із збільшенням вмісту лантану в зразку (рис. 3).

У випадку VPO-зразків, які модифіковані титаном, спостерігається утворення пірофосфату ванадилу $(VO)_2P_2O_7$. Характерні рефлекси даної фази ($d = 0.631, 0.394, 0.315, 0.299, 0.265, 0.246, 0.209, 0.201, 0.185, 0.158$ нм) [23–28] зменшують свою інтенсивність зі збільшенням кількості титану.

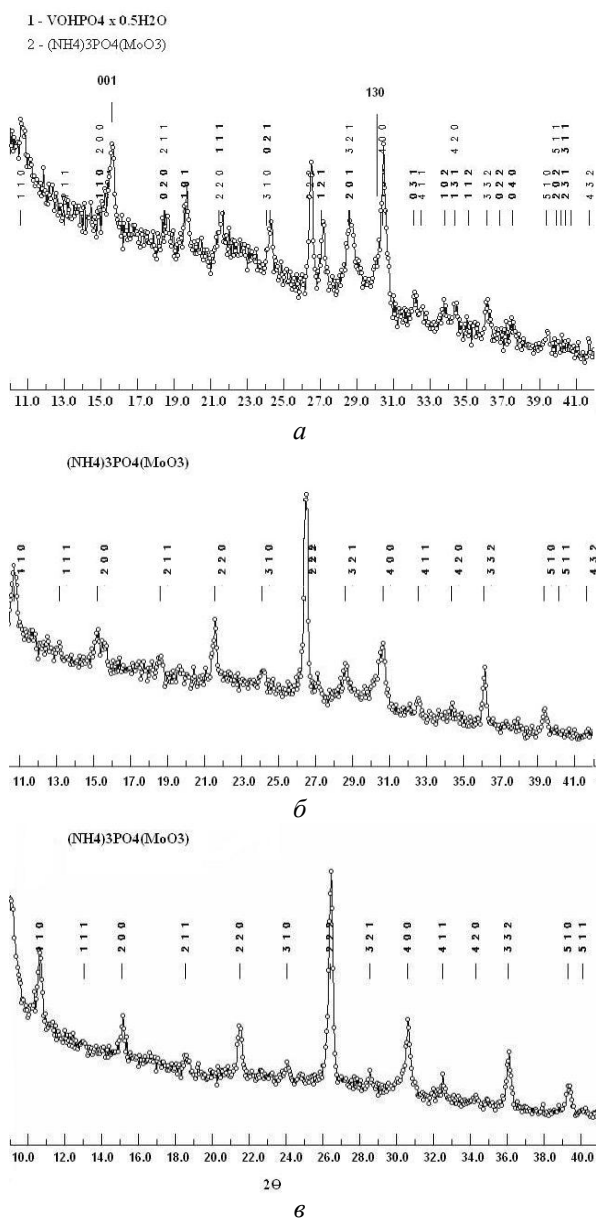
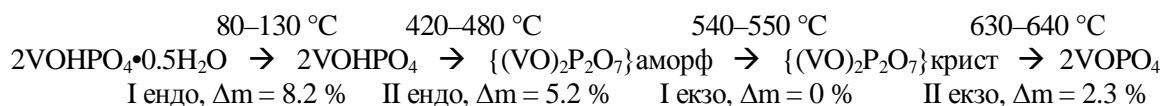


Рис. 2. РФА-спектри VPMoO-зразків: Mo/V=0.10 (а); Mo/V=0.20 (б); Mo/V=0.30 (в)



Одержані дані практично узгоджуються з літературою [29, 30]. Дещо більша втрата маси при I ендоефекті у порівнянні з теоретичною величиною ($\Delta m = 5.2\%$) може бути пов'язана з видаленням додаткової вологи, яка була адсорбована з повітря.

Фактично аналогічна картина спостерігається для зразків з домішками металів, які представляють собою фазу $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

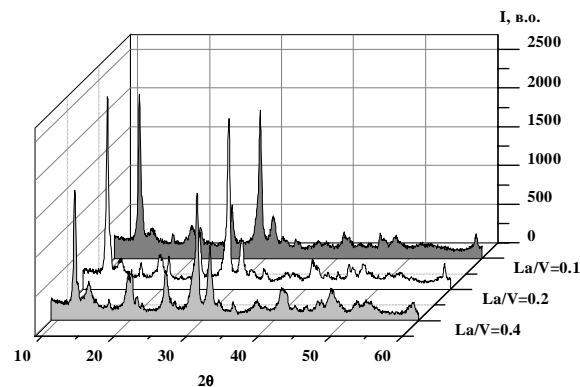


Рис. 3. РФА-спектри VPLaO-зразків

По даним РФА було розраховано розмір кристалітів (L) гідрофосфату ванадилу та ступінь структурного упорядкування промотованих VPO-зразків. Розрахунок проводили для двох найбільш інтенсивних рефлексів – (001) та (130) площин (таблиця 1). Головним чином, спостерігається зростання розміру частинок по площинам (001). Винятком є зразки з домішкою нікелю та вольфраму з атомним співвідношенням $Me/V=0.05\text{--}0.10$. Також треба зазначити, що введення домішок до базової VPO-композиції впливає на розмір частинок, зокрема по (001) та (130) площинам, але чіткої залежності не спостерігається; в деяких випадках для L_{001} вона має екстремальний характер, наприклад, для VPFeO, VPWO, VPAgO та VPZrO-зразків.

Диференційний термічний аналіз.

Результати диференційного термічного аналізу (рис. 4 а) для вихідного непромотованого VPO-зразка можна представити наступною схемою:

Трохи зменшується втрата маси при I ендоефекті та знижуються температури переходів II ендо- та I екзоефектів (на 10–15 °C). Температура окиснення пірофосфату ванадилу залежить від природи домішки. При введенні заліза, нікелю, цирконію та молібдену з атомним співвідношенням $Mo/V=0.10$ вона зсувається в область нижчих температур на 10–20 °C у порівнянні з непромотованим

VPO-зразком, а при введенні вольфраму та срібла підвищується на 20–30 °С. Ці факти необхідно враховувати при активації та експлуатації каталізатора в промисловому

реакторі, де спостерігається адіабатичний розігрів шару каталізатора (ΔT перевищує 100 °С).

Таблиця 1. Результати розрахунку розміру частинок $VPMeO$ -зразків за рівнянням Дебая-Шерера

Зразок $VPMeO$	Me/V	d_{001} , нм	d_{130} , нм	β_{001}	β_{130}	L_{001} , нм	L_{130} , нм	I_{001}/I_{130}
VPO	–	0.5712	0.2937	0.69902	0.36383	11.37	21.85	1.61
VPO	0.05	0.5716	0.2939	0.39569	0.34249	20.09	23.21	1.09
	0.10	0.5734	0.2949	0.14322	0.29771	55.51	26.70	0.11
VPWO	0.05	0.5716	0.2939	0.49053	0.39053	16.21	20.36	1.65
	0.10	0.5753	0.2943	0.55069	0.43163	14.44	18.42	1.002
	0.20	0.5698	–	–	–	88.68	–	0.56*
VPAgO	0.05	0.5731	0.2937	0.50846	0.34226	15.64	23.23	1.75
	0.10	0.5716	0.2939	0.42754	0.34599	18.59	22.98	1.98
	0.20	0.5716	0.2959	0.50717	0.33461	15.67	23.75	1.79
VPNiO	0.10	0.5716	0.2935	0.91471	0.41394	8.69	19.20	1.16
	0.40	0.5734	0.2939	1.05403	0.34639	7.54	22.95	1.49
VPZrO	0.10	0.5650	0.2919	0.99996	0.99999	15.90	27.82	2.81
	0.20	0.5674	0.2931	0.99997	0.99999	18.55	27.82	2.81
	0.40	0.5669	0.2927	0.99994	0.99999	12.37	27.82	2.89
VPMoO	0.10	0.5642	0.2924	0.30394	0.1706	16.69	20.87	2.81

*Значення даної величини наведено для співвідношення I_{001}/I_{302} , тому що I_{302} має найбільше значення інтенсивності

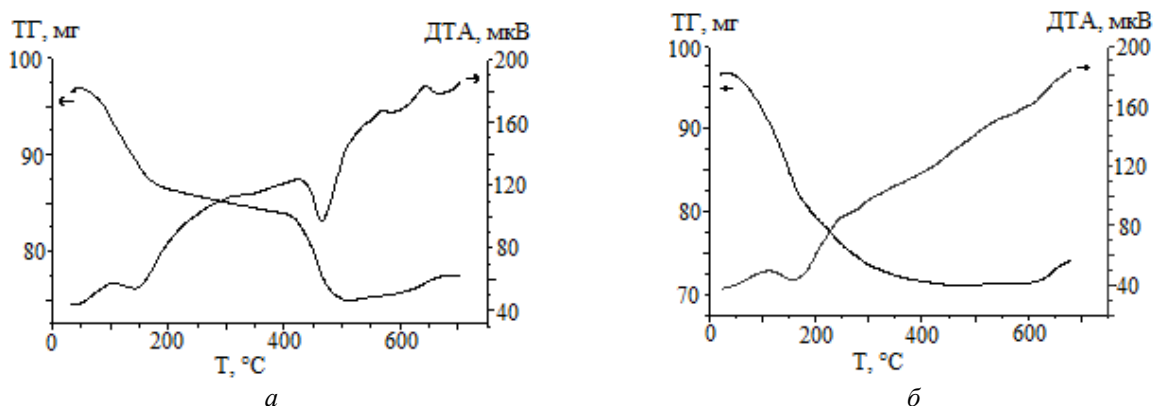


Рис. 4. Диференційний термічний аналіз $VPMeO$ -зразків: VPO (а); $VPTiO$ з атомним співвідношенням $Ti/V=0.05$ (б)

У випадку $VPTiO$ -зразків, для яких дані РФА демонструють утворення фази $(VO)_2P_2O_7$, на кривій ДТА є тільки два ефекти: ендотермічний в області температур 100–150 °С та екзотермічний в області 640–670 °С (рис. 4 б), які супроводжуються відповідною зміною маси зразка. Перший з них відноситься до видалення вологи, а другий – до окиснення пірофосфату ванадилу.

Скануюча електронна мікроскопія.

Дослідження морфології поверхні зразків методом СЕМ показало, що базова VPO композиція має вигляд пластинчатих трояндоподібних утворень приблизно 3.5 мкм в

діаметрі (рис. 5 а), які згідно літератури [31–33] характерні для фази $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$. Введення домішок Fe, W та Zr в VPO-матрицю веде до часткового руйнування цих утворень зі збереженням фрагментів «пелюстків» троянд. Як видно з рис. 5 б, в, г, д, всі зразки складаються з кристалітів пластинчастої структури, які не мають такої щільної структури, як у випадку трояндоподібних агломератів. Інша картина спостерігається для $VPLaO$ (рис. 6) та $VPMoO$ (рис. 7) зразків, в яких існує два типи агломератів. Для $VPLaO$ -зразка перший тип має форму агломерованих кулеподібних частинок (рис. 6, відмічено білим колом), а

енергодисперсний аналіз демонструє відсутність в них ванадію, що згідно з даними РФА дозволяє їх віднести до фази LaPO_4 . Другий тип утворень характеризується наявністю кількох типів структур: призматичні чи кубічні кристали, між якими вбудовані кулеподібні агломерати. Перша форма кристалів є характерною для фосфату ванадилу VOPO_4 [28, 34, 35], що відповідає даним РФА, в той час як друга, як було відмічено вище, – для фосфату лантану. Це підтверджує й дослідження зразка в характеристичному випромінюванні елементів. Для VPMoO -зразка також спостерігається утворення фрагментів двох типів – утворення фази щільної структури та пластиноподібна структура. Для VPTiO -зразків характерним є утворення окремих фрагментів, які мають вигляд щільних «мотків» з наявністю в них окремих пластин. Це може бути пов'язано з тим, що формування

пірофосфату ванадилу відбувається за механізмом кристалографічного зсуву з проміжної сполуки – напівгідрату гідрофосфату ванадилу.

На знімках, які були зроблені в характеристичному випромінюванні ванадію та елементів домішок, видно два типи розподілу домішок в головній VPO -матриці. При введенні домішок Zr , Fe та W відбувається їхній рівномірний розподіл в базовій VPO -композиції. У випадку введення La та Mo (при його високому вмісті) в певних місцях зразка простежується збільшення густини домішки при одночасному зменшенні густини ванадію й рівномірному розподілу фосфору, що підтверджує утворення фосфатів даних домішок при їх введенні в головну VPO -композицію. В VPTiO -зразку спостерігається рівномірний розподіл ванадію та фосфору при нерівномірному розподілу титану.

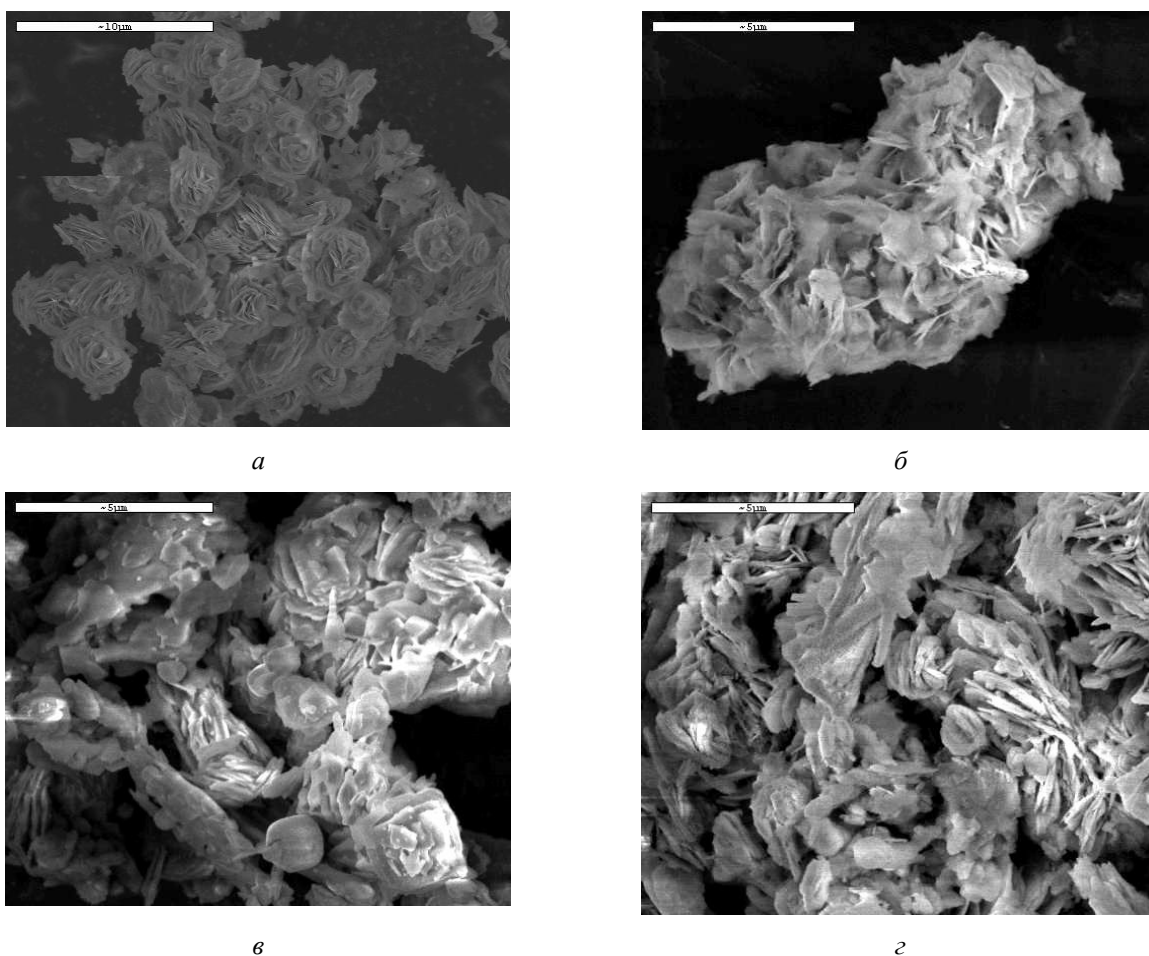


Рис. 5. Скануючі електронні мікрофотографії VPMoO -зразків з $\text{Me/V}=0.10$: VPO (а); VPFo (б); VPWO (в); VPZrO (г)

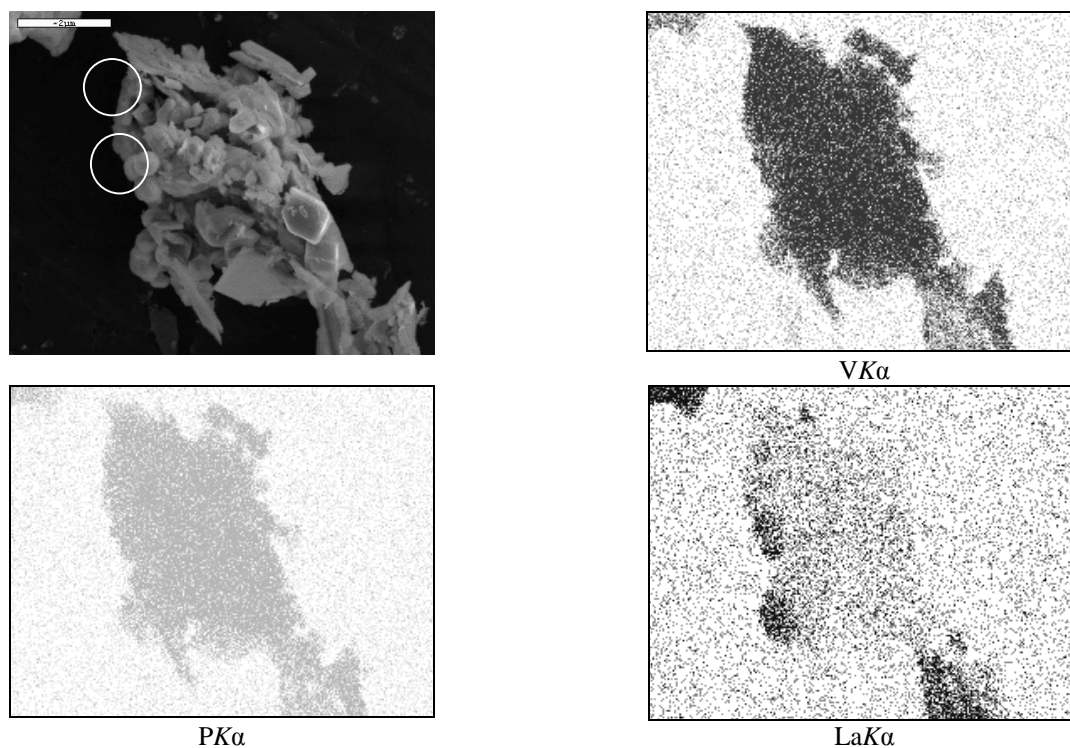


Рис. 6. Скануюча електронна мікрофотографія VPLaO-зразка з атомним співвідношенням La/V=0.10 та його енергодисперсний аналіз

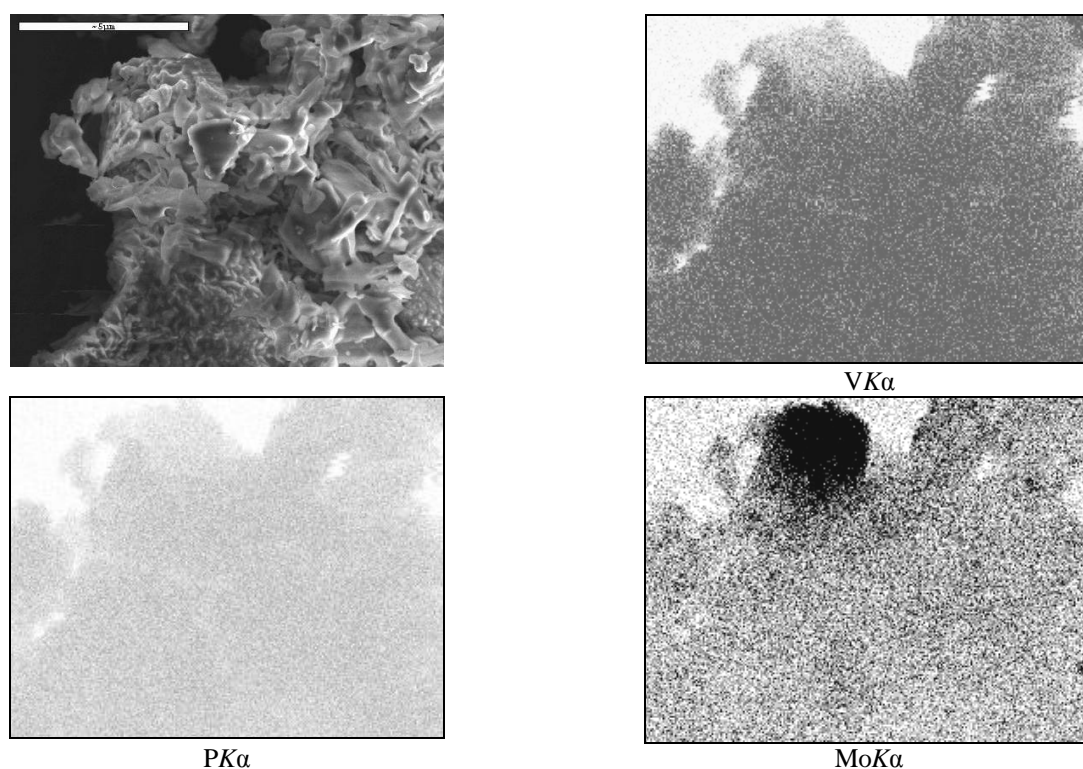


Рис. 7. Скануюча електронна мікрофотографія VPMoO-зразка з атомним співвідношенням Mo/V=0.10 та його енергодисперсний аналіз

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Результати дослідження стану поверхні синтезованих зразків методом РФЕС показують, що введення домішок в базову VPO-композицію практично не впливає на енергію зв'язків P2p- та V2p_{3/2}-електронів (табл. 2). Винятком є VPLaO та VPFеО

(Fe/V>0.10) зразки, для яких спостерігається збільшення енергії зв'язку V2p_{3/2}-електронів. Якщо для першого з цих зразків це пояснюється утворенням фази п'ятивалентного ванадію – VOPO₄•2H₂O, то для другого питання залишається відкритим.

Таблиця 2. Результати дослідження VPMеО-зразків методом РФЕС

Зразок VPMеО	Me/V	Енергія зв'язку електронів, eV			Ступінь окиснення ванадію n ⁺	(P/V) _s
		V2p _{3/2}	P2p	O1s		
VPO	0	517.2	133.8	531.5	4.096	1.37
VPZrO	0.05	517.3	133.5	533.0	3.144	1.82
	0.10	517.3	133.6	532.1	3.756	1.91
	0.20	517.2	133.6	532.0	3.756	2.00
	0.30	517.3	133.7	531.1	4.572	1.67
VPMoO	0.10	517.5	133.7	531.0	4.504	1.49
	0.20	517.3	133.7	530.9	4.572	1.47
	0.30	517.3	133.7	530.9	4.572	1.47
VPLaO	0.10	517.6	133.4	531.1	4.640	1.01
	0.20	517.6	133.5	531.0	4.708	0.96
	0.40	517.1	132.9	530.6	4.640	1.36
VPFeO	0.05	517.2	133.6	531.8	3.892	1.30
	0.10	517.5	133.9	531.7	4.164	1.38
	0.20	517.6	133.9	531.7	4.232	1.71
	0.30	517.7	133.6	531.5	4.436	1.55
	0.40	517.5	133.5	531.3	4.436	1.41
VPWO	0.05	517.3	133.9	531.3	4.300	1.72
	0.10	517.3	133.9	531.0	4.504	2.16
	0.20	517.3	134.0	531.0	4.504	1.50
	0.30	517.4	134.0	531.2	4.436	2.06
VPTeO	0.05	517.3	133.6	531.9	3.892	1.28
	0.10	517.4	133.7	532.0	3.892	1.31
	0.20	517.2	133.7	532.0	3.756	1.62

З іншого боку, дані РФЕС показують, що введення домішок впливає на енергію зв'язку O1s-електронів на поверхні синтезованих VPMеО-зразків (табл. 2). Для VPLaO, VPWO та VPMoO-каталізаторів її значення знижуються у порівнянні з базовою VPO-композицією при всіх співвідношеннях Me/V, а у випадку VPFeO-зразків спостерігається як зниження, так і збільшення енергії зв'язку O1s-електронів. При введенні домішки Zr в базову VPO-матрицю значення величин енергії зв'язку O1s-електронів зростає при всіх атомних співвідношеннях Me/V=0.05–0.20. Відомо [36], що енергія зв'язку O1s-електронів в оксидах характеризує ефективний негативний заряд на атомах кисню їхньої поверхні, її зниження показує збільшення даного заряду. Таким чином, враховуючи, що лімітуючим етапом активації парафіну є відрив протона [37], зміна

ефективного негативного заряду на атомах кисню поверхні каталізатора буде впливати на швидкість окиснення вуглеводнів і це необхідно враховувати при виборі перспективних промотуючих домішок. Вплив ефективного негативного заряду на активність VPO-каталізаторів вже було продемонстровано при використанні домішок лужних й лужноземельних металів [38] та вісмуту [20] в реакції окиснення *n*-бутану.

Розрахунок ступеня окиснення ванадію з даних РФЕС було проведено за рівнянням, яке було запропоновано в роботі [39]:

$$n^+ = 13.82 - 0.68 [E_{зв}O(1s) - E_{зв}V(2p_{3/2})],$$

де n⁺ – ступінь окиснення ванадію; E_{зв}O(1s) – енергія зв'язку O1s-електронів, eV; E_{зв}V(2p_{3/2}) – енергія зв'язку V2p_{3/2}-електронів, eV.

Результати розрахунку показують, що значення n^+ як для VPO-зразка, так й для каталізаторів з домішками (виняток VPLaO, VPWO та VPMoO) дорівнює 3.144–4.504 (таблиця 2). У випадку VPLaO-зразків значення $n^+ = 4.64–4.708$, що узгоджується з підвищеними значеннями енергії зв'язку $V2p_{3/2}$ -електронів та фазовим складом. Для VPMoO та VPWO-зразків, де $n^+ = 4.504–4.572$ та 4.300–4.504, відповідно, підвищення значень n^+ пояснити важко. Необхідно враховувати, що використане рівняння було запропоновано для визначення зміни ступеня окиснення ванадію в його оксидах, в той час як в присутності інших елементів в складному оксиді необхідно враховувати їх комплексний вплив на зсув енергії зв'язку $O1s$ -електронів, що вносить певні обмеження при застосуванні наведеного вище рівняння до VPMeO-композицій.

Одержані дані РФЕС (табл. 2) показують також, що введення домішок веде до зміни атомного співвідношення P/V на поверхні VPO-матриці. Для VPZrO, VPWO, VPMoO та VPFeO (крім $Fe/V=0.05$) зразків спостерігається збільшення кількості фосфору на їхній поверхні, а для VPLaO-композиції – його зниження. Відомо, що в процесі експлуатації цих каталізаторів відбувається винос фосфору з каталізатора [40] і це зменшує його селективність та строк роботи. Тому, підвищення кількості фосфору на поверхні повинно мати позитивний вплив на підвищення часу стабільної роботи каталізатора, а одержані результати необхідно враховувати при синтезі ефективного промотованого VPO-каталізатора.

Дослідження кислотних властивостей поверхні VPMeO. Відомо [21, 22], що адсорбція піридину на оксидах дозволяє визначити загальну кількість кислотних центрів на їх поверхні. В той же час кількість адсорбованого 2,6-диметилпіридину дозволяє визначити кількість центрів Брьонстеда, а по різниці між ними може бути розрахована кількість центрів Льюїса.

З рис. 8 видно, що можна виділити два типи залежностей. У першому – спостерігається збільшення кислотності поверхні з ростом вмісту домішки з проходженням його через максимум при співвідношенні $Me/V = 0.1–0.2$ (рис. 8 а). Для другого типу характерне незначне зниження кількості кислотних центрів у порівнянні з вихідним VPO-зразком до вмісту домішки $Me/V = 0.2$ (рис. 8 б). З іншого боку,

отримані результати показують, що введення домішок слабо впливає на концентрацію центрів Брьонстеда на поверхні VPMeO-зразків (рис. 9). Винятком є VPMeO-зразки з домішкою лантану при атомному співвідношенні $La/V=0.10$ та вольфраму при атомному співвідношенні $W/V=0.30$. Слід ще раз зазначити, що зразки з домішкою La відрізняються від інших наявністю фази п'ятивалентного ванадію $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

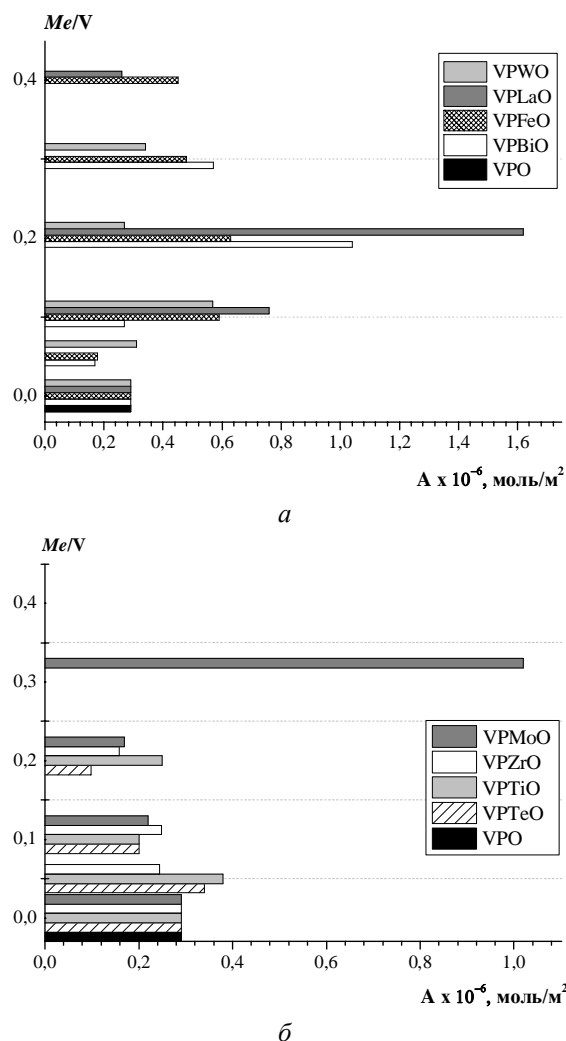


Рис. 8. Залежність кількості адсорбованого піридину (загального числа кислотних центрів A) від атомного співвідношення Me/V в VPMeO-зразках

Таким чином, підвищення співвідношення P/V (табл. 2), яке спостерігається на поверхні VPMeO-зразків при введенні домішок, мало впливає на кислотність Брьонстеда, хоча можна було очікувати, що зростання вмісту фосфору призведе до збільшення кількості груп P-OH. В

той же час, як показують дані про зміну концентрації кислотних центрів Льюїса при введенні домішок, що представлені на рис. 10, ці залежності мають вигляд, аналогічний раніш розглянутому для загальної кислотності (рис. 8). Порівняння результатів про кислотність Брьонстеда та Льюїса дозволяє зробити висновок про те, що зміна кислотних властивостей поверхні VPO-матриці при введенні домішок, головним чином, пов'язана з кислотністю Льюїса. Даному факту сприяє як поява на поверхні VPMoO-зразків йонів перехідних металів, які мають різні значення електронегативності, так й можливе перенесення електронної густини на йони ванадію. Слід очікувати, що промотування VPO-композиції йонами домішок Ti, La, Fe, Zr, Mo, Ag, W та Ni буде впливати на селективність процесів окиснення парафінів, зокрема на селективність утворення малеїнового та фталевого ангідридів в парціальному окисненні *n*-пентану. Згідно запропонованому механізму даної реакції [41, 42], селективності утворення вищезазначених продуктів повинні залежати від кислотних властивостей поверхні VPO-катализаторів. В роботах [20, 43] було встановлено, що з підвищенням кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні VPO-композиції селективність по малеїновому ангідриду знижується, тоді як селективність по фталевому ангідриду підвищується.

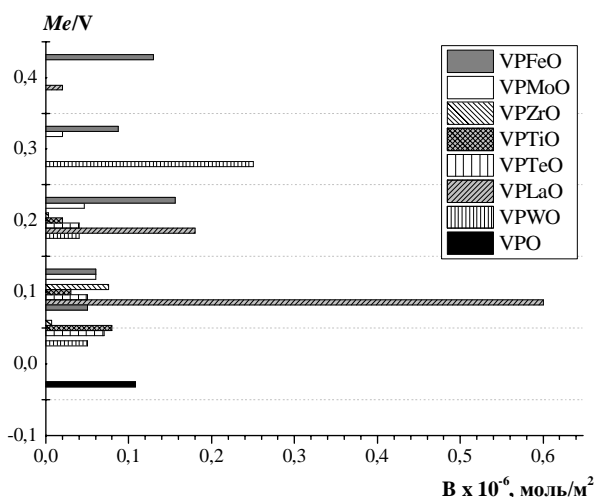


Рис. 9. Залежність кількості адсорбованого 2,6-диметилпіридину (центрів Брьонстеда В) від атомного співвідношення *Me/V* в VPMoO-зразках

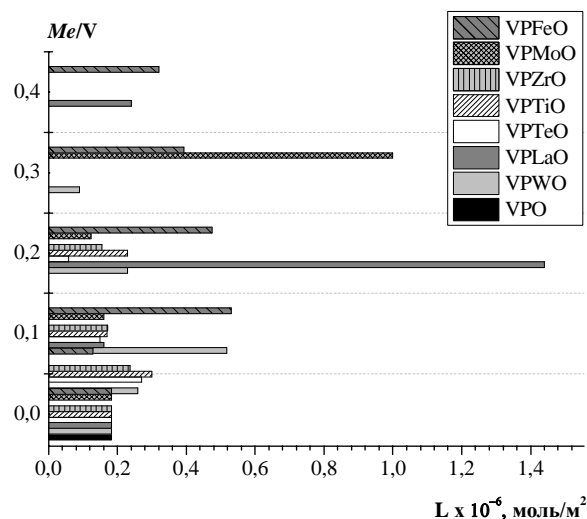


Рис. 10. Залежність кількості центрів Льюїса (L) від атомного співвідношення *Me/V* в VPMoO- зразках

ВИСНОВКИ

Модифікування головної VPO-композиції йонами перехідних металів впливає на її фазовий склад й в залежності від природи домішки та її вмісту можуть утворювати фосфати введеного металу чи розподілятися в базовій матриці без утворення окремої фази. Винятком є композиції з домішками лантану та молібдену, що змінюють фазовий склад попередника $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ та утворюють фосфати домішок, які з ростом вмісту домішок стають головними в загальному складі VPO-композиції. Показано вплив домішок на енергію зв'язку O1s-електронів, яка характеризує ефективний заряд на кисні поверхні, який, в свою чергу, впливає на каталітичну активність VPO-катализаторів. Встановлено, що модифікування йонами перехідних металів базової VPO-композиції змінює кислотні характеристики її поверхні й, головним чином, даний вплив пов'язаний з вмістом кислотних центрів Льюїса. Таким чином, отримані результати відкривають шляхи регулювання фізико-хімічних властивостей поверхні VPO-катализаторів й, як наслідок, можливість регулювання процесів селективного окиснення нижчих парафінів, зокрема *n*-пентану.

Физико-химические свойства поверхности VPO-катализаторов, модифицированных ионами переходных металлов

Е.В. Кизюн, В.А. Зажигалов

Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, kiz68@i.ua

Изучено влияние модифицирования ионами переходных металлов ($Me=Ti, Fe, Zr, Mo, La, W, Ag, Ni$) на физико-химические свойства поверхности ванадий-фосфатной (VPO) композиции. VPMeO-образцы были исследованы методами рентгеновского фазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциального термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Типы кислотных центров на поверхности VPMeO-композиций определяли по адсорбции пиридина и 2,6-диметилпиридина. Установлено, что введение ионов добавок и изменение их концентрации ($Me/V=0.05-0.4$) в VPO-матрице в большинстве случаев не влияют на ее состав, кроме добавок ионов Mo, La и Ti . Показано, что промотирование ванадий-фосфатной композиции ионами переходных металлов изменяет ее морфологию, энергию связи O1s-электронов, соотношение P/V и количество кислотных центров на ее поверхности. Установлено, что изменение кислотных свойств поверхности VPMeO-образцов при введении добавок, главным образом, определяется кислотностью Льюиса.

Ключевые слова: ванадий-фосфатные катализаторы, модифицирование ионами переходных металлов, кислотные центры поверхности

Physical-chemical properties of VPO-catalysts surface modified by ions of transition metals

E.V. Kiziun, V.A. Zazhigalov

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kiz68@i.ua

An influence of the modification with the transition metal ions ($Me= Ti, Fe, Zr, Mo, La, W, Ag, Ni$) on physical-chemical properties of VPO-composition surface was studied. VPMeO-samples were investigated by the X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, differential thermal analysis and scanning electron microscopy methods. Types of acidic centers were defined by dimethylpyridine and 2,6-dimethylpyridine adsorption. It has been found established that the introduction of the additives and the variation of their concentration ($Me/V=0.05-0.4$) in the VPO-matrix do not influences on its composition most has, with the exception of additives Mo, La and Ti . It has been shown that VPO-composition promoted with transitional metal ions modifies its morphology, O1S-electrons binding energy, atomic ratio P/V and the quantity of acidic sites on its surface. It has been found that the change of surface acidic properties of VPMeO-samples by means of additives introduction is characterized by Lewis acidity essentially.

Keywords: vanadium phosphate catalysts, modification with ions of transition metal, surface acid sites

ЛІТЕРАТУРА

1. Solsona B., Zazhigalov V.A., LopezNieto J.M. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts // Appl.Catal. – 2003. – V. 249. – P. 81–92.
2. Aguero A., Sneed R.P.A., Volta J.C. Selective oxidation on vanadyl phosphate catalysts: oxidation of linear and branched alkanes // Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier. – 1988. – V. 41. – P. 353–359.

3. Centi G., Lopez-Nieto J., Ungarelli F. et al. On the polyfunctional nature of $(VO)_2P_2O_7$ // Catal. Lett. – 1990. – V. 4, N 2. – P. 309–318.
4. Centi 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.
5. Michalakos P.M., Kung M.C., Jahan I. et al. Selectivity patterns in alkane oxidation over $Mg_3(VO_4)_2$ -MgO, $Mg_2V_2O_7$ and $(VO)_2P_2O_7$ // J. Catal. – 1993. – V. 140. – P. 226–242.
6. Gribot-Perrin N., Volta J.-C., Burrows A. et al. On the role of microstructure of vanadium phosphorus oxides for propane oxidation to acrylic acid // 11th International congress on catalysis – 40th Anniversary Studies in surface science and catalysis. – 1996. – V. 101. – P. 1205–1214.
7. Busca G., Centi G. Surface dynamics of adsorbed species on heterogeneous oxidation catalysts: evidence from the oxidation of C4 and C5 alkanes on vanadyl pyrophosphate // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111, N 1. – P. 46–54.
8. Gasior M., Gressel I., Zazhigalov V.A. et al. Effect of additives to VPO system on its catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane and ethane // Polish J. Chem. – 2003. – V. 77. – P. 909–915.
9. 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 // Catal. Lett. – 1997. – V. 43. – P. 241–247.
10. 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 // Catal. Today. – 2004. – V. 97. – P. 315–324.
11. Taufiq-Yap Y.H., Tan K.P., Waugh K.C. et al. Bismuth-modified vanadyl pyrophosphate catalysts // Catal. Lett. – 2003. – V. 89, N 1–2. – P. 87–93.
12. Thomas L., Tanner R., Gill P. et al. Aldol condensation reactions of acetone over alkali-modified vanadium phosphate catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4. – P. 4555–4560.
13. Sajip S., Bartley J.K., Burrows A. et al. 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 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3. – P. 2143–2147.
14. Xu L., Chen X., Ji W. et al. Influence of the way of preparing vanadium phosphorus oxide (VPO) precursor and introducing multi-additives on the reaction performance // React. Kinet. Catal. Lett. – 2002. – V. 76, N 2. – P. 335–341.
15. Datta A., Agarwal M., Dasgupta S. et al. Novel platinum incorporated vanadium phosphates and their catalytic activity // J. Mol. Catal. – 2003. – V. 198. – P. 205–214.
16. Duarte de Farias A.M., Gonzalez W.A., Pries de Oliveira P.G. et al. Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of *n*-butane to maleic anhydride // J. Catal. – 2002. – V. 208. – P. 238–246.
17. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al. Properties of cobalt-promoted $(VO)_2P_2O_7$ in the oxidation of butane // Appl. Catal. – 1993. – V. 96, N 1. – P. 135–150.
18. Зажигалов В.А., Михайлюк Б.Д., Стох Е. и др. Влияние химического модифицирования VPO-катализаторов на их кислотно-основные и каталитические свойства в реакции окисления *n*-пентана // Теорет. эксперим. химия. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 186–189.
19. Зажигалов В.А. Влияние добавок висмута на свойства оксидного ванадий-фосфорного катализатора в реакции парциального окисления *n*-пентана // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 4. – С. 558–565.
20. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В. Парциальное окисление *n*-пентана в присутствии VPBiO-катализаторов // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 11. – С. 98–103.
21. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A. et al. 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 // J. Mater. Chem. – 1994. – V. 145. – P. 107–125.
22. Aramedia M.A., Borau V., Jimenez C. et al. Synthesis and characterization of ZrO_2 as acid-basic catalysts: reactivity of 2-methyl-3-butyn-2-ol // J. Catal. – 1999. – V. 183, N 2. – P. 240–250.
23. Зажигалов В.А. Фосфаты ванадия – катализаторы парциального окисления углеводородов C_4 // Катализ и катализаторы. – 1992. – Вып. 28. – С. 3–19.

24. Nianxue S., Deli Z., Hongmei H. et al. Behavior of vanadium-phosphorus-oxides catalyst for butane oxidation to maleic anhydride in a single-tube packed bed reactor // *Catal. Today*. – 1999. – V. 51. – P. 85–91.
25. Taufiq-Yap Y.H., Gob C.K. Synthesis and physico-chemical investigation of vanadium phosphorus oxide catalysts derived from $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ // *Pertanika J. Sci. and Technol.* – 2003. – V. 11, N 2. – P. 293–300.
26. Igarashi H., Tsuji K., Okuhara T. et al. Effects of consecutive oxidation on the production of maleic anhydride in butane oxidation over four kinds of well-characterized vanadyl pyrophosphates // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 7065–7071.
27. Trifiro F. The chemistry of oxidation catalysts based on mixed oxides // *Catal. Today*. – 1998. – V. 41. – P. 21–35.
28. Imai H., Kamiya Y., Okuhara T. Selective oxidation of *n*-butane over nanosized crystallites of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ synthesized by an exfoliation-reduction process of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a mixture of 2-butanol and ethanol // *J. Catal.* – 2007. – V. 251. – P. 195–203.
29. Bordes E., Courtine P., Johnson J.W. On the topotactic dehydration of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ into vanadyl pyrophosphate // *J. Solid State Chem.* – 1984. – V. 55, N 3. – P. 270–279.
30. Duarte de Farias A.M., Gonzalez W. de A., Pries de Oliveira P.G. et al. Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of *n*-butane to maleic anhydride // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – P. 238–246.
31. Ishimura T., Sugiyama S., Hayashi H. Vanadyl hydrogenphosphate sesquihydrate as a precursor for preparation of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ and cobalt-incorporated catalysts // *J. Mol. Catal.* – 2000. – V. 158. – P. 559–565.
32. Mota S., Volta J.C., Vorbeck G. et al. Selective oxidation of *n*-butane on a VPO catalysts: Improvement of the catalytic performance under fuel-rich conditions by doping // *J. Catal.* – 2000. – V. 193. – P. 319–329.
33. Doi T., Miyake T. Influence of alcohol solvents on characters of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ prepared from V_4O_9 and ortho- H_3PO_4 // *Appl. Catal.* – 1997. – V. 164. – P. 141–148.
34. Taufiq-Yap Y.H., Goh C.K., Hutchings G.J. et al. Dependence of *n*-butane activation on active site of vanadium phosphate catalysts // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 130. – P. 327–334.
35. Kiely C.J., Burrous A., Sajip S. et al. Characterisation of variations in vanadium phosphate catalyst microstructure with preparation route // *J. Catal.* – 1996. – V. 162. – P. 31–47.
36. Sokolovskii V.D. Principles of oxidative catalysts on solid oxides // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* – 1990. – V. 32, N 1–2. – P. 1–49.
37. Зажигалов В.А. Роль геометрического фактора при окислении низших парафинов на VPO катализаторах // *Теорет. експерим. химия*. – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 265–276.
38. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al. *n*-Butane oxidation on V-P-O catalysts. Influence of alkali and alkaline-earth metal ions as additions // *Appl. Catal.* – 1996. – V. 134, N 2. – P. 225–237.
39. Coulston G.W., Thompson E.A., Harron N. Characterization of VPO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 1996. – V. 163, N 1. – P. 122–129.
40. Stoch J., Stoch A., Mikolajczyk M. et al. Phosphorus losses in VPO catalysts // *Polish J. Chem.* – 1998. – V. 72, N 12. – P. 2606–2609.
41. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacherikova I.V. et al. The *n*-pentane partial oxidation and catalysts for its realization // *Proceedings of the DGMK-conference "C4/C5-hydrocarbons: routes to higher value-added products"* (Oct. 13–15, 2004, Munich, Germany). – N 3. – С. 265–272.
42. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В. Особенности механизма парциального окисления *n*-пентана на VPO катализаторах // *Доклады Национальной академии наук Украины*. – 2004. – № 12. – С. 126–130.
43. Чебуракова О.В., Зажигалов В.О. Вплив промотування на фізико-хімічні властивості поверхні VPO каталізаторів // *Зб. Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2004. – Вып. 10. – С. 109–113.

Надійшла 27.11.2013, прийнята 15.01.2014