

Влияние добавок на физико-химические свойства поверхности VPO-катализатора

Е.В. Чебуракова, В.С. Александрова, И.В. Бачерикова, В.А. Зажигалов

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

Изучено влияние промотирующих добавок (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) на физико-химические свойства поверхности VPO-катализаторов. Образцы исследованы методами рентгеновского фазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, определены их удельные поверхности по тепловой десорбции азота, а также типы кислотных центров на поверхности по адсорбции пиридина и 2,6-диметилпиридина. Установлено, что введение малых количеств добавок ($Me/V = 0,05$) не влияет на фазовый состав VPO-композиции. Исключением является VPO-образец с добавкой лантана, при введении которой образуется фаза пентавалентного ванадия. Установлено, что при увеличении количества добавки (Ti, W, Fe, Te) в катализаторе наблюдается частичная аморфизация образца. Показано, что добавки висмута и лантана образуют фазы $BiPO_4$ и $LaPO_4$ соответственно. Введение добавок изменяет энергию связи O 1s-электронов поверхности катализаторов, что свидетельствует об изменении эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода. При введении добавки соотношение P/V на поверхности увеличивается, однако изменение кислотных характеристик катализаторов в большей степени связано с изменением содержания льюисовских кислотных центров, чем бренстедовских.

Себестоимость продуктов парциального окисления на 50–60 % определяется ценой исходного сырья, в связи с чем во всем мире ведется разработка процессов, ориентированных на дешевую сырьевую базу, к которой принадлежат и насыщенные углеводороды. Сегодня единственный из реализованных на практике процессов окисления низших парафиновых углеводородов – окисление *n*-бутана в малеиновый ангидрид – протекает в присутствии оксидных ванадийфосфорных катализаторов (VPO). В опубликованной в последние годы литературе показаны перспективы применения данной каталитической системы в реакциях селективного окисления других алканов: *n*-пентана во фталевый и малеиновый ангидриды, этана в этилен и уксусную кислоту, пропана в пропилен [1–5]. В то же время следует отметить, что за более чем 20 лет эксплуатации VPO-катализатора в окислении *n*-бутана его показатели (селективность и выход продукта) практически не были улучшены.

Одной из причин этому, по нашему мнению, является отсутствие систематических исследований по влиянию добавок различной природы на свойства основной VPO-композиции, хотя на практике используют катализаторы с добавками. В опубликованных работах, например [6–13], обычно рассматривается какая-либо одна добавка, при этом часто без широкого варьирования ее концентрации в основной композиции. Тем не менее даже в этих ограниченных исследованиях было установлено, что вводимые добавки способны изменять как фазовый, так и поверхностный состав катализатора, его морфологию, степень окисления ванадия, кислотные свойства и в конечном счете влиять на каталитические показатели.

В связи с изложенным выше в данной работе изу-

чено влияние значительного количества различных по своей природе добавок и их содержания на объемные и поверхностные свойства базовой VPO-композиции.

Экспериментальная часть

VPO-катализаторы с добавками титана, железа, циркония, молибдена, теллура, лантана, вольфрама и висмута были синтезированы по известной методике [14] в среде органического растворителя – бутанола. Добавки в виде их солей вводили одновременно с оксидом ванадия. Атомное соотношение Me/V ($Me = Ti, Fe, Zr, Mo, Te, La, W, Bi$) в образцах варьировали в интервале 0,05–0,40 при постоянном соотношении $P/V = 1,15$. После проведения синтеза активная масса предшественника катализатора была выделена по методике, описанной в работе [15]. Полученные $VPMeO$ -образцы были исследованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА) порошков на ДРОН-3М в фильтрованном $Cu\ K\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,15418$ нм), инфракрасной спектроскопии (ИКС) на Specord M80 при прессовании образцов с KBr, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхности образцов на VG ESCA-3 с $Al\ K\alpha$ -излучением (1486,6 эВ), при этом стандартом для определения энергии связи электронов элементов служила линия C 1s (284,8 эВ). Удельную поверхность катализаторов определяли хроматографически по тепловой десорбции азота, а кислотные свойства поверхности образцов характеризовали по количеству адсорбированных пиридина и 2,6-диметилпиридина, определяемых в хроматографическом режиме с заполнением исследуемым образцом колонки, на которую краном-дозатором подавали импульсы одного или другого реагента.

Результаты и их обсуждение

Данные РФА показывают, что введение малых ($Me/V = 0,05$) количеств добавок железа, циркония, молибдена, теллура, вольфрама и висмута не влияет на фазовый состав VPO-композиции, в которой основной фазой является $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (рис. 1). Исключение – VPTiO-образец, для которого характерно резкое снижение интенсивности рефлексов фазы $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$. С увеличением содержания добавки в VPMeO-образцах, промотированных титаном, железом, теллуrom и вольфрамом, происходит их аморфизация (рис. 2). Для образцов, содержащих добавки циркония, молибдена и висмута, аморфизация не обнаружена, однако интенсивность рефлексов гидрофосфата ванадила снижается с увеличением содержания добавки. При этом для образца с добавкой циркония, независимо от его содержания, наблюдаются только рефлексы одной фазы $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, тогда как для образцов с добавками молибдена и висмута обнаружено также образование фазовых соединений добавок. В случае VPBiO-катализаторов при соотношении $Bi/V = 0,10$ появляются рефлексы, характерные для фосфата висмута $BiPO_4$, и их интенсивность растет с увеличением содержания висмута в образце, однако основной фазой остается $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$. В то же время в образце VPMoO при этом же соотношении $Mo/V = 0,10$ обнаружена фаза $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)$, которая становится основной в катализаторе при увеличении количества добавки. Введение лантана приводит к образованию фазы $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (основное соединение). Одновременно с этим в образце присутствует также $LaPO_4$, интенсивность рефлексов которого растет с увеличением содержания лантана.

В ИК-спектрах синтезированных VPMeO-образцов (рис. 3) присутствуют полосы поглощения, характерные для фосфатов ванадия [16, 17]: 417 (δ P–O), 683–687 (δ V–O–P, δ O–V–O), 968 (ν V = O), 1030–1244 (ν PO₃), 1384–1394 (δ P–OH), 1642 (δ H–O–H) cm^{-1} . При введении добавок наблюдается незначительный сдвиг полос поглощения связи ν PO₃ в область коротких волн по сравнению с непромотированным VPO-катализатором. Этот факт может быть связан с уменьшением длины связи данной группы в фосфате ванадия. Следует также отметить уменьшение интенсивности всех перечисленных полос поглощения при введении добавок и некоторое ухудшение их разрешенности, за исключением VPO-образцов, модифицированных титаном. Для VPTiO-образцов характерно значительное увеличение интенсивности полос поглощения в области 417–1387 cm^{-1} . Возрастание количества добавки ухудшает разрешенность спектров и снижает интенсивность полос поглощения, что видно на примере VPWO-образца (рис. 4).

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности от Me/V в VPMeO-катализаторе

Образец	Атомное соотношение Me/V	Удельная поверхность, m^2/g
VPO	0	15,1
VPO-Bi	0,05–0,35	11,0–12,8
VPO-La	0,10–0,40	16,9–31,3
VPO-Mo	0,10–0,30	16,1–36,5
VPO-Te	0,05–0,20	8,8–10,5
VPO-Zr	0,10–0,20	18,2–26,1
VPO-Fe	0,05–0,40	6,5–9,5
VPO-W	0,05–0,30	6,0–25,4
VPO-Ti	0,05–0,20	15,0–22,0

Установлено, что введение добавок в основную VPO-матрицу изменяет величину удельной поверхности. В табл. 1 приведены пределы, в которых она изменяется при варьировании соотношения Me/V в VPO-образцах. Как видно, добавки железа, теллура и висмута при всех значениях Me/V несколько снижают удельную поверхность по сравнению с непромотированным VPO-катализатором. Для VPWO-образцов с атомным соотношением $W/V < 0,1$ данная величина резко снижается. Однако при дальнейшем росте содержания добавки она превышает значение, характерное для исходной VPO-композиции. Добавки молибдена и титана при малых значениях Me/V практически не влияют на величину удельной поверхности, однако при увеличении содержания добавки наблюдается ее рост, особенно существенный при $Mo/V > 0,30$. Введение циркония и лантана в VPO-образец повышает величину удельной поверхности, при этом она растет с увеличением содержания добавки. В большинстве случаев закономерной связи между величиной удельной поверхности и соотношением Me/V в образцах не обнаружено. Это можно видеть из данных, представленных в табл. 2 для VPO-катализатора с добавкой железа.

Исследование поверхности образцов методом РФЭС показывает, что введение добавок практически не влияет на энергию связи V 2p- и P 2p-электронов (табл. 3). Исключением является VPLaO-образцы, для которых наблюдается увеличение энергии связи V 2p-электронов. Значение данной энергии связи для всех образцов (исключение – VPLaO) характерно для ванадия в степени окисления +4. Это подтверждает также расчет степени окисления ванадия из данных РФЭС по уравнению (1), предложенному в работе [18]:

Таблица 2. Зависимость удельной поверхности от Me/V в VPMeO-катализаторе

Образец VPFeO Fe/V	Удельная поверхность, m^2/g
0	15,1
0,05	7,8
0,10	8,4
0,20	9,5
0,30	6,5
0,40	9,3

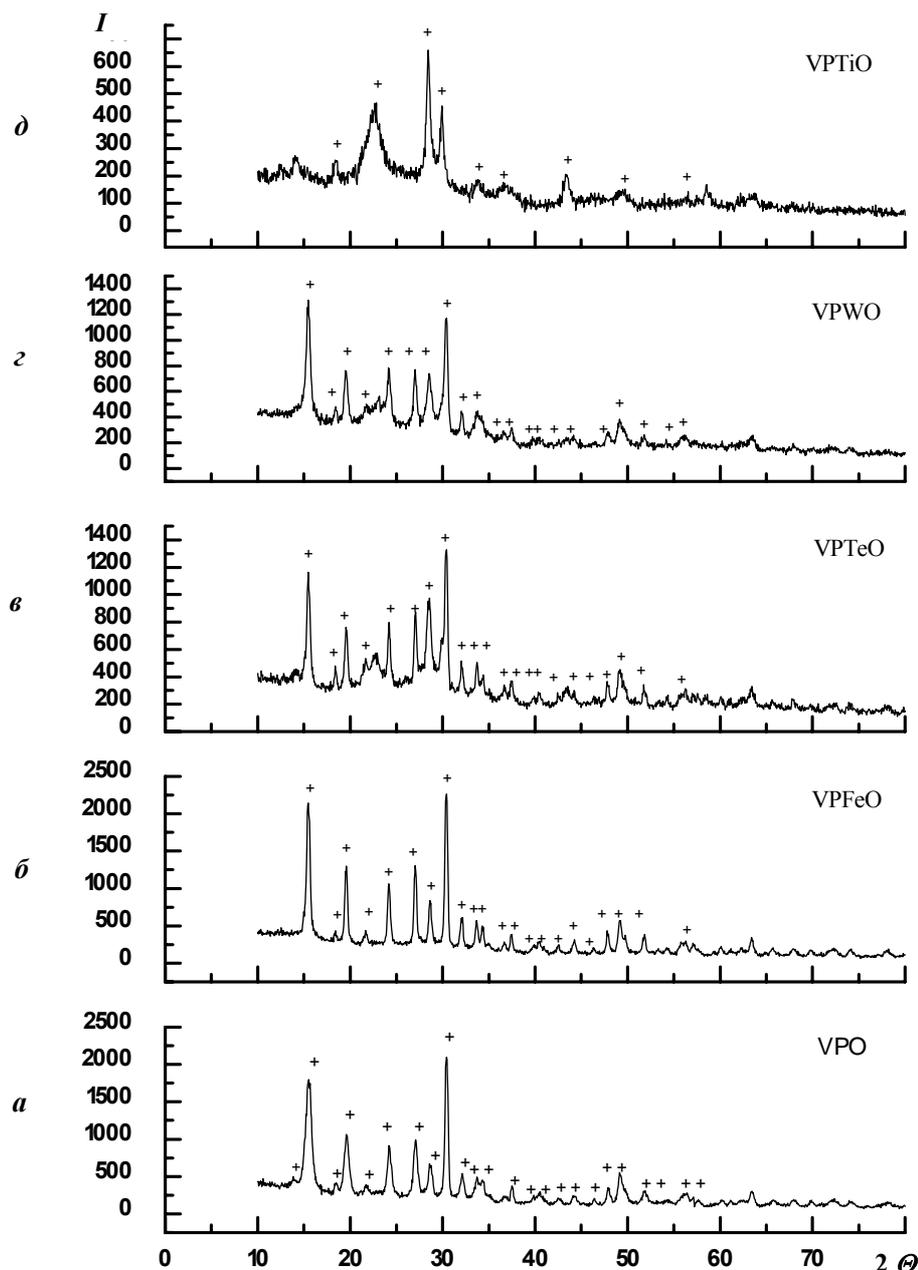


Рис. 1. РФА-спектры $VPMoO$ -образцов ($Me/V = 0,05$); "+" – $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ -фаза

$n^+ = 13,82 - 0,68 [E_{св} O(1s) - E_{св} V(2p)]$, (1)
 где n^+ – степень окисления ванадия; $E_{св} O(1s)$ – энергия связи $O(1s)$ -электронов; $E_{св} V(2p)$ – энергия связи $V(2p)$ -электронов.

Результаты расчета показывают, что значение n^+ как для VPO -образца, так и для катализаторов с добавками (исключение – $VPLaO$) равно 3,860–4,116. В случае $VPLaO$ -образцов значение $n^+ = 4,708$ –4,844, что согласуется с повышенными значениями энергии связи $V(2p)$ -электронов и данными РФА, показывающими образование фазы $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

Таблица 3. Результаты исследования $VPMoO$ -катализаторов методом РФЭС

Образец	Энергия связи электронов, эВ			(P/V) _S
	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
VPO–Fe	517,2–517,7	133,5–133,9	531,3–531,8	2,61–3,3
VPO–W	517,3–517,38	133,89–134,03	531,0–531,3	2,9–3,18

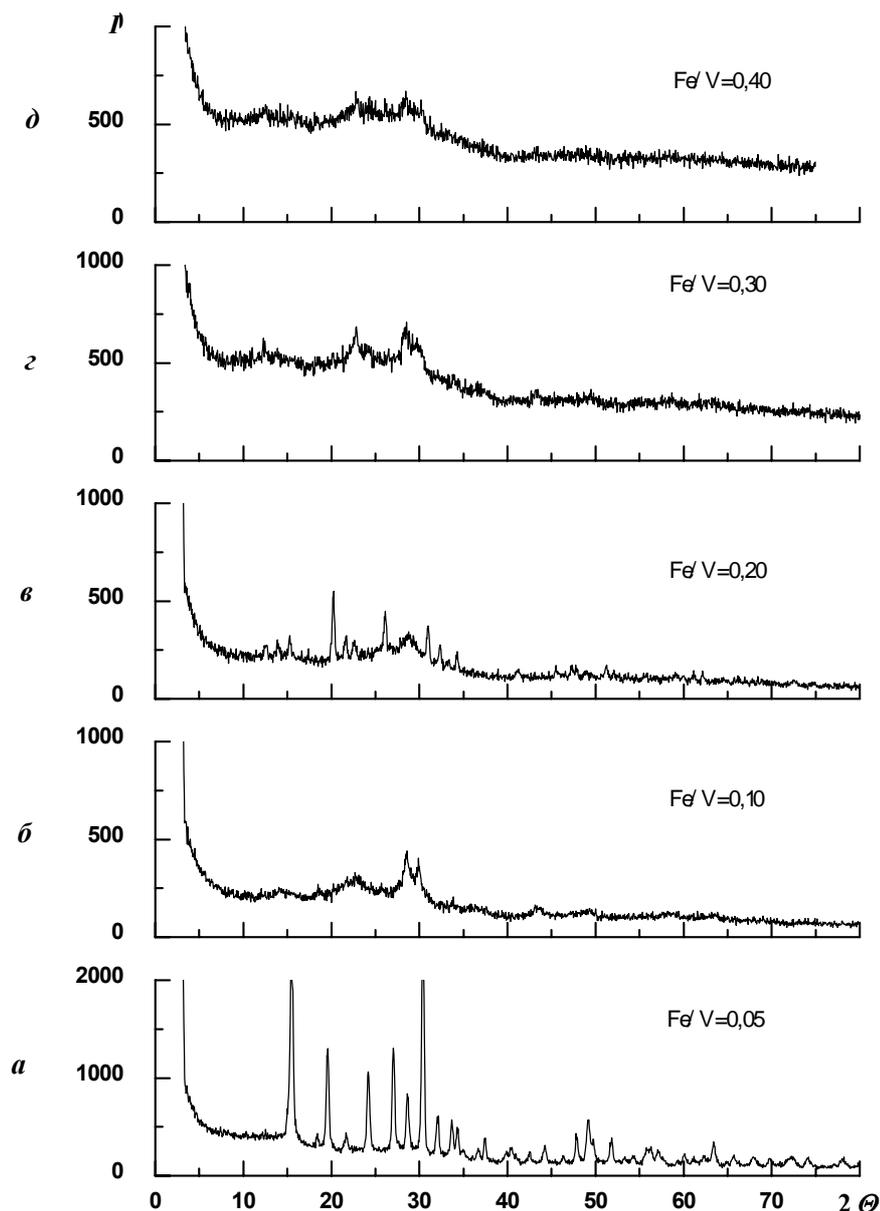


Рис. 2. РФА-спектры VPFеО-образцов

Вместе с тем данные, полученные методом РФЭС, показывают, что введение добавок влияет на энергию связи O 1s-электронов на поверхности синтезированных образцов. Для VPZrO-, VPLaO-, VPWO- и VPBiO-образцов ее значения снижаются по сравнению с базовой VPO-композицией при всех соотношения Me/V . В случае VPFеО-образцов наблюдается как снижение, так и увеличение энергии связи O 1s-электронов при варьировании содержания добавки. В то же время введение теллура и молибдена приводит к росту величины $E_{св}$ O 1s-электронов при всех соотношениях Me/V (табл. 3). Известно [19, 20], что энергия связи O 1s-электронов в оксидах характеризует эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода их поверхности, ее уменьшение показывает рост данного заряда и,

соответственно, наоборот. Таким образом, введение добавок в базовую VPO-композицию изменяет эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода поверхности катализатора. В соответствии с предложенным механизмом окисления низших парафиновых углеводородов [21], на лимитирующей стадии реакции происходит отрыв протона от молекулы углеводорода и, следовательно, на скорость окисления парафинов должны влиять наблюдаемые при введении добавок изменения $E_{св}$ O 1s-электронов. Ранее это было показано для реакции окисления *n*-бутана на VPO-катализаторах с добавками щелочных и щелочно-земельных металлов [20] и окисления *n*-пентана в присутствии VPBiO-образцов [15]. Таким образом, можно предположить, что удельная скорость окисления пара-

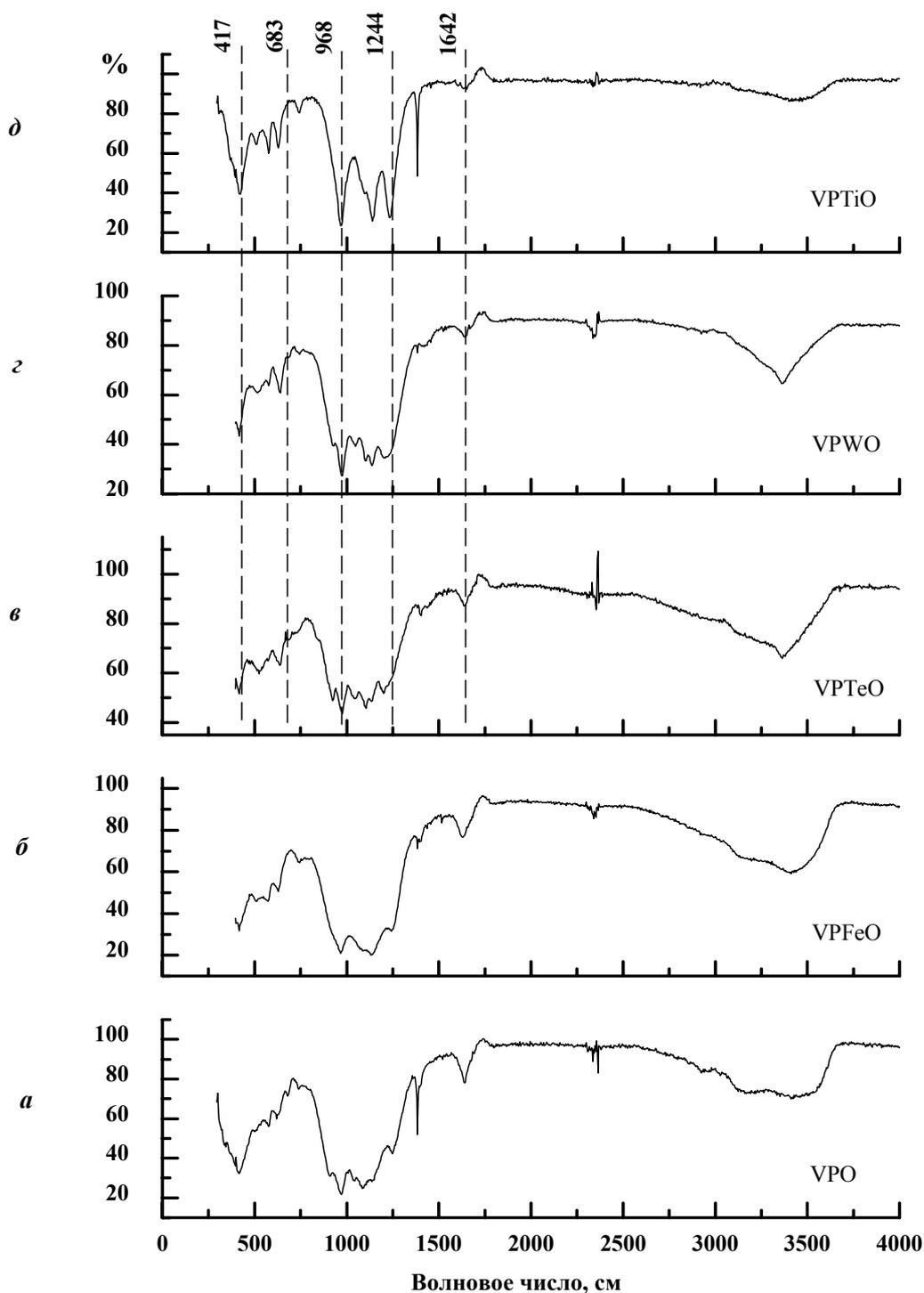


Рис. 3. ИК-спектры $VPMoO$ -образцов ($Me/V = 0,10$)

финов будет увеличиваться при использовании $VP-ZrO-$, $VPLaO-$, $VPWO-$, $VPBiO-$ -катализаторов и снижаться при применении $VPTeO-$ и $VPMoO-$ -композиций.

Данные, полученные методом РФЭС, показывают, что введение различных по природе добавок во всех случаях ведет к росту соотношения P/V на поверхности образцов (табл. 3), т. е. поверхность катализаторов обогащается фосфором. Увеличение количества фосфора на поверхности должно приводить к изменению

ее кислотных характеристик. Нами [15] была показана хорошая зависимость между соотношением P/V на поверхности и количеством адсорбированного основания – аммиака – для $VPBiO-$ -катализаторов. В то же время количество адсорбированного аммиака характеризует лишь общее количество кислотных центров и не позволяет определить отдельно кислотные центры Бренстеда и Льюиса и, соответственно, их влияние на каталитические свойства.

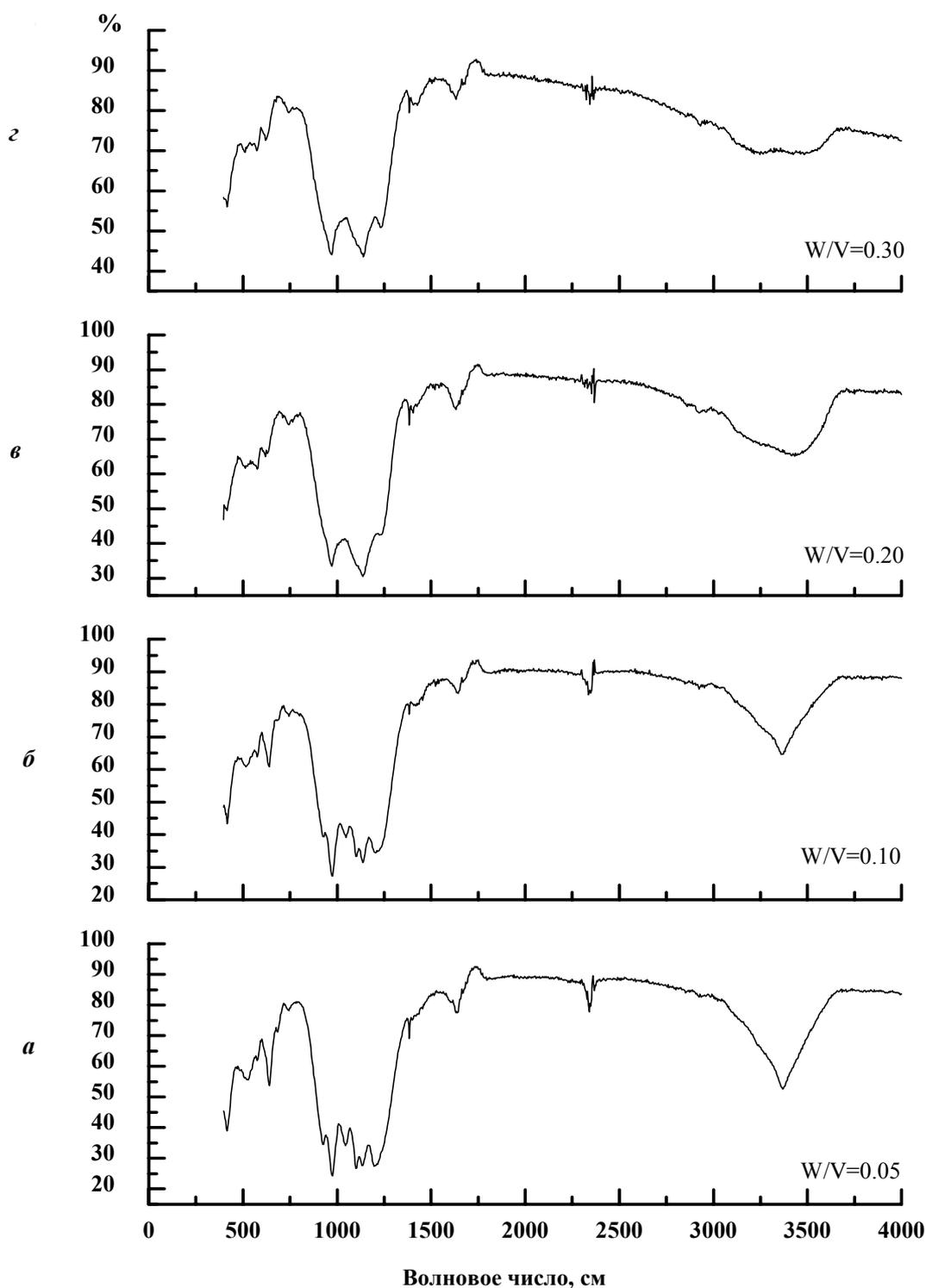


Рис. 4. ИК-спектры VPWO-образцов

В связи с этим в данной работе проведено исследование поверхности синтезированных образцов с определением бренstedовской и льюисовской кислотности. В качестве тестовых молекул-оснований использованы пиридин и 2,6-диметилпиридин. Как известно [22, 23], пиридин адсорбируется как на центрах Льюиса, так и на центрах Бренстеда, характеризуя общую кислотность, а 2,6-диметилпиридин только на центрах Брен-

стеда. Следовательно, разница между количеством адсорбированного пиридина и 2,6-диметилпиридина позволяет определить значение льюисовской кислотности.

На рис. 5 и 6 представлены данные об изменении количества адсорбированного пиридина (общее число кислотных центров) при введении различных по природе добавок. Можно выделить два типа зависимостей.

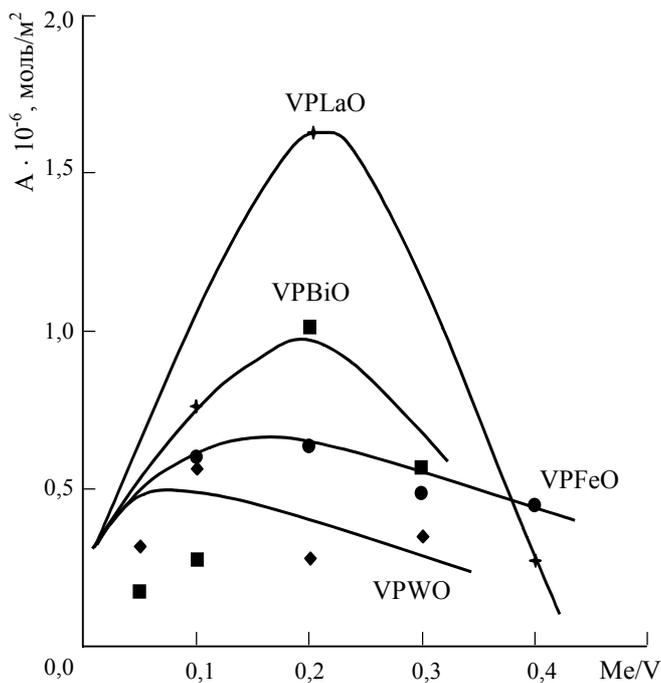


Рис. 5. Зависимость количества адсорбированного пиридина (А) от содержания добавки (Me/V) в $VPMoO$ -образце

В зависимостях одного типа увеличивается кислотность поверхности с ростом содержания добавки в период прохождения ее через максимум при соотношении $Me/V = 0,1-0,2$ (рис. 5). Для второго типа характерно незначительное снижение количества кислотных центров по сравнению с исходным VPO -образцом до содержания добавки $Me/V = 0,2$ при дальнейшем их увеличении (потенциальном) с ростом количества добавки в катализаторе (рис. 6).

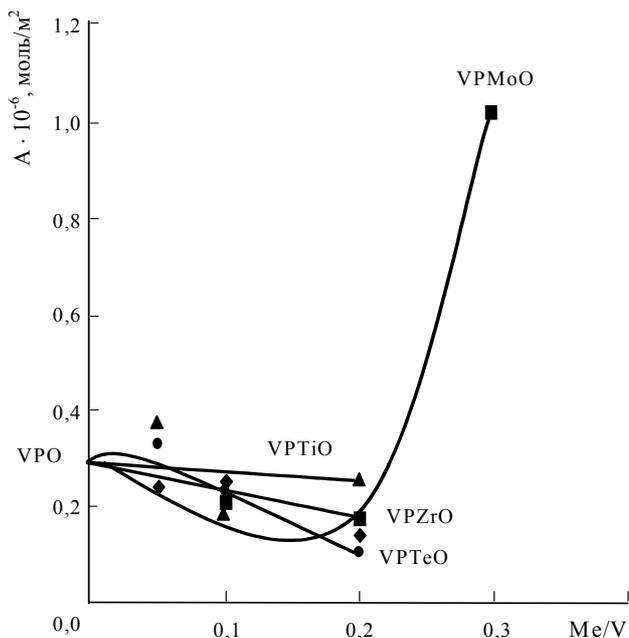


Рис. 6. Зависимость количества адсорбированного пиридина (А) от содержания добавки (Me/V) в $VPMoO$ -образце

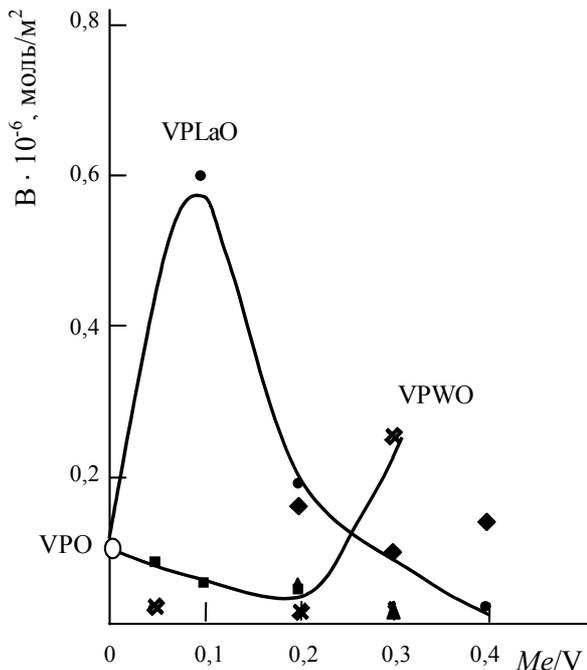


Рис. 7. Зависимость количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина (В) от Me/V в $VPMoO$ -образцах

Вместе с тем полученные результаты показывают, что введение добавок слабо влияет на концентрацию центров Бренстеда на поверхности образцов (рис. 7). Исключением является образец с добавкой лантана (при $La/V = 0,1$) и вольфрама (при $W/V = 0,3$). Следует еще раз отметить, что образцы с добавкой лантана отличаются от других наличием фазы пятивалентного ванадия $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

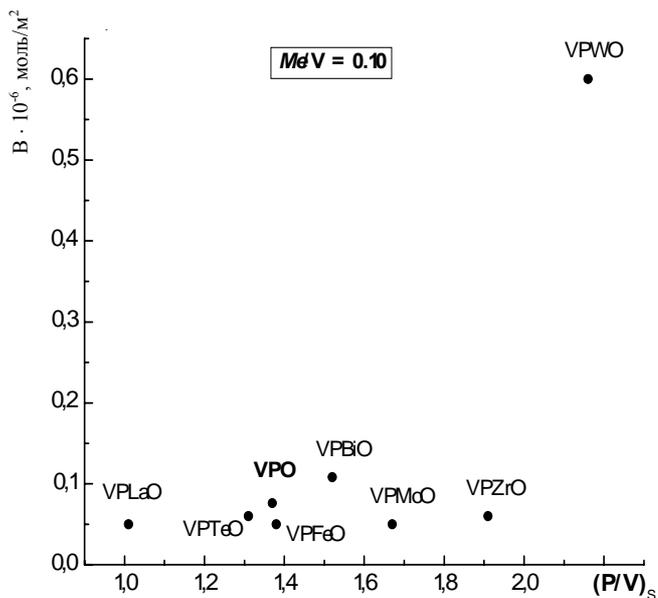


Рис. 8. Зависимость количества адсорбированного 2,6-диметилпиридина (В) от $(P/V)_s$ на поверхности $VPMoO$ -образцов (при $Me/V = 0,10$)

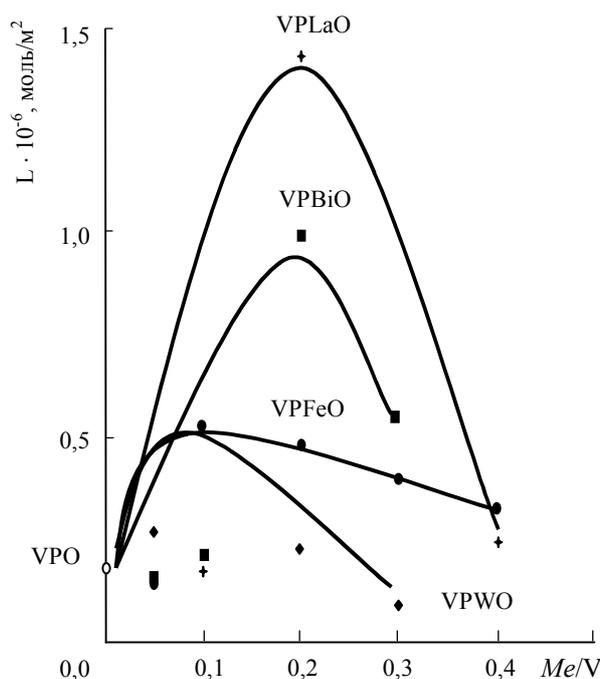


Рис. 9. Зависимость количества кислотных центров Льюиса (L) от содержания добавки (Me/V) в VPMoO-образце

Таким образом, наблюдаемое увеличение соотношения P/V на поверхности при введении добавок мало влияет на брэнстедовскую кислотность, хотя можно было ожидать, что рост содержания фосфора приведет к увеличению количества P–OH-групп. Такое слабое влияние подтверждает приведенная на рис. 8 зависимость концентрации центров Бренстеда от соотношения P/V на поверхности образцов при одинаковом содержании добавки (Me/V = 0,1). Можно предположить, что при введении добавок и увеличении содержания фосфора на поверхности не только образуются новые поверхностные P–OH-группы, а и связи P–O–Me. В пользу данного предположения свидетельствует изменение формы и интенсивности колебаний OH-групп в ИК-спектре (область 3300–3600 см⁻¹).

Как показывают представленные на рис. 9 и 10 данные об изменении концентрации кислотных центров Льюиса при введении добавок, зависимости имеют вид, аналогичный ранее рассмотренным для общей кислотности. Сопоставление данных о кислотности Бренстеда и Льюиса позволяет сделать вывод, что изменение кислотности поверхности VPO-катализатора при введении добавок связано в основном с льюисовской кислотностью. Этому способствует как появление на поверхности образцов новых ионов, имеющих различные значения электроотрицательности, так и возможный перенос электронной плотности на ионы ванадия. Учитывая установленные ранее зависимости селективности окисления парафинов C₄–C₅ [24–26] от кислотных характеристик поверхности, следует ожидать, что введение исследованных нами добавок также будет влиять на селективность процессов окисления.

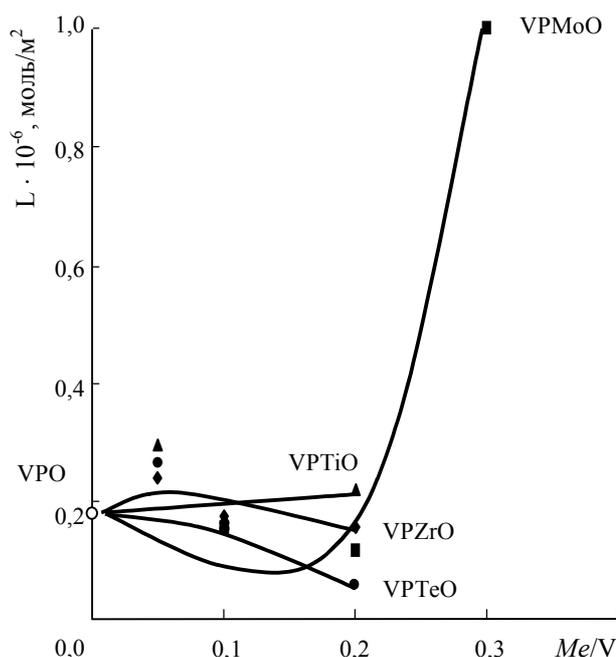


Рис. 10. Зависимость количества кислотных центров Льюиса (L) от содержания добавки (Me/V) в VPMoO-образце

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что добавки, введенные в базовую VPO-композицию, в зависимости от их природы могут либо образовывать фосфаты или распределяться в основной матрице без образования отдельной фазы. Только в присутствии добавки лантана установлено изменение фазового состава прекурсора $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и образование фазы пентавалентного ванадия – $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В остальных случаях степень окисления ванадия на поверхности остается близкой к +4. В зависимости от природы добавки изменяют энергию связи O 1s-электронов, т. е. эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода поверхности VPO-композиции. Установлено, что изменение кислотности поверхности образцов, происходящее при введении добавок, связано в основном с изменением концентрации кислотных центров Льюиса.

1. Centi G., Burattini M., Trifiro F., *Appl. Catal.*, 1987, **32** (2), 353.
2. Volta J.C., *Surf. Chem. and Catal.*, 2000, **3**, 717.
3. Solsona B., Zazhigalov V.A., Lopez Nieto J.M., *Appl. Catal.*, 2003, **249**, 81.
4. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P. et al., *J. Catal.*, 1999, **185**, 272.
5. Cabello C.J., Castiglioni G.L., Cavani F. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier.*, 1999, **121**, 359.
6. Cavani F., Colombo A., Trifiro F., *Catal. Lett.*, 1997, **43**, 241.
7. Nishlan Govender, Holger B. Friedrich, Mattys Janse

- van Vuuren, *Catal. Today*, 2004, **97**, 315.
8. Taufiq-Yap Y.H., Tan K.P., Waugh K.C. et al., *Catal. Lett.*, 2003, **89** (1/2), 87.
 9. Thomas L., Tanner R., Gill P. et al., *Phys. Chem. and Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4555.
 10. Sajip S., Bartley J.K., Burrows A. et al., *Ibid.*, 2001, **3**, 2143.
 11. Xu L., Chen X., Ji W. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **76** (2), 335.
 12. Datta A., Agarwal M., Dasgupta S. et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, **198**, 205.
 13. Duarte de Farias A.M., Wilma de A. Gonzalez, Pries de Oliveira P.G. et al., *J. Catal.*, 2002, **208**, 238.
 14. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1993, **96** (1), 135.
 15. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В., *Каталіз и нефтехимия*, 2003, **11**, 98.
 16. Corbridge D.E.C., Lowe E.J., *J. Chem. Soc.*, 1954, **2**, 493.
 17. Amoros P., Ibanez R., Martinez-Tamayo E. et al., *Mat. Res. Bull.*, 1989, **24** (11), 1347.
 18. Coulston G.W., Thompson E.A., Harron N., *J. Catal.*, 1996, **163**, 122.
 19. Sokolovskii V.D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1990, **32** (1), 1.
 20. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Appl. Catal.*, 1996, **134**, 225.
 21. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J. et al., *Catal. Comm.*, 2001, **2**, 375.
 22. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A. et al., *J. Mater. Chem.*, 1994, **145**, 107.
 23. Aramedia M.A., Borau V., Jimenez C. et al., *J. Catal.*, 1999, **183**, 240.
 24. Чебуракова О.В., Зажигалов В.О., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2004, **10**, 109.
 25. V.A. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Bacharikova I.V. et al., *DGMK international conference "C4/C5-hydrocarbons: routes to higher value-added products"*, Munich, Germany, 2004, **3**, 265.
 26. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В., *Докл. НАН України*, 2004, **12**, 126.

Поступила в редакцію 15.06.2003 г.

Вплив домішок на фізико-хімічні властивості поверхні VPO-каталізатора

О.В. Чебуракова, В.С. Александрова, І.В. Бачерікова, В.О. Зажигалов

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

Вивчено вплив промотуючих домішок (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) на фізико-хімічні властивості поверхні VPO-каталізаторів. Зразки досліджено методами рентгенівського фазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, визначено питомі поверхні методом теплової десорбції азоту, а також визначено типи кислотних центрів на поверхні по адсорбції піридина та 2,6-диметилпіридина. Встановлено, що введення домішок у співвідношенні $Me/V = 0,05$ не впливає на фазовий склад VPO-композиції. Виключенням є VPO-зразок з домішкою лантану, у разі введення якої утворюється фаза п'ятивалентного ванадію. Встановлено, що із збільшенням кількості домішки (Ti, W, Fe, Te) в каталізаторі спостерігається часткова аморфізація зразка. Показано, що домішки вісмуту та лантану утворюють фази $BiPO_4$ і $LaPO_4$ відповідно. Введення домішок змінює енергію зв'язку O 1s-електронів поверхні каталізаторів, що засвідчує зміну ефективного негативного заряду на атомі кисню. При введенні домішки співвідношення P/V на поверхні збільшується, але зміна кислотних характеристик каталізаторів здебільшого пов'язано зі зміною вмісту льюїсовських кислотних центрів, ніж бренстедовських.

Impact of additives on VPO catalyst physical-chemical properties

E.V. Cheburakova, V.S. Alexandrova, I.V. Bacherikova, V.A. Zazhigalov

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

An influence of the additives (Mo, Bi, Te, Zr, La, Ti, W, Fe) on physical-chemical properties of VPO-catalysts surface was studied. Samples were investigated by means of the X-ray phase analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy methods. There were defined specific surfaces area by way of the nitrogen thermal desorption method and acidic characteristics by way of dimethylpyridine and 2,6-dimethylpyridine adsorption. It was defined that introduction of small amounts of additives ($Me/V = 0,05$) bears no impact on the VPO-composition phase constitution. An exception is the VPO-sample with the La additive with the V^{+5} vanadium phase arising due to its introduction. An increase in the amount of the additive (Ti, W, Fe, Te) in the catalyst was shown to result in the partial sample amorphization. It was shown that additives Bi and La form $BiPO_4$ and $LaPO_4$ phases, correspondingly. Introduction of the additives modifies O 1s-electrons binding energy of the catalysts surface, which evidences modification of an effective negative charge on oxygen atoms. Furthermore, the additive introduction increases atomic ratio P/V on the surface. However, the change of catalysts acidic properties is more connected with the modification of the Lewis acidic centers, than with the Bronsted acidic centers.