

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.;

Козьма А.А., к.х.н., доц.; Галушкой Й.В., студ.;

Форос Н.М., студ.; Глебена Г.Ф., студ.

ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golub.nel@ukr.net

Для виробництва олефінів перспективною альтернативою промислових процесів є окиснювальне дегідрування легких алканів. Важливим компонентом природного газу є етан, з якого можна одержати цінний продукт хімічної промисловості – етилен. На сьогодні пропонуються різні каталізатори для окиснювального дегідрування етану. Проте вони володіють недостатніми каталітичними властивостями: активністю, селективністю, продуктивністю та конверсією.

Як свідчить аналіз літературних даних, об'ємні і нанесені оксиди перехідних металів, які працюють при 400-500°C в окисно-відновному циклі, виявляють високу селективність по етилену (40-60%), проте конверсія етану при цьому дуже низька (20-25%). Водночас основні оксиди рідкоземельних металів або системи, одержані на їх основі, наприклад, Li/MgO забезпечують селективність вище 60% при 40-60% конверсії, але працюють при високих температурах (600-700°C) внаслідок необхідності активації гомогенно-гетерогенного механізму.

Тому створення нових ефективних каталізаторів для даного процесу є важливим завданням сучасної фізичної хімії, а одержання активних і недорогих каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями і надалі залишається надзвичайно актуальною проблемою.

Проте каталітичні параметри гетерогенних каталізаторів та механізм процесу парціального окиснення вуглеводнів залежать від впливу різних факторів та умов проведення реакції. Особливо важливу і

необхідну роль серед них відіграють величина кислотності їх поверхні, природа та сила активних поверхневих центрів самого каталізатора [1-7].

Тому метою даної роботи було синтезувати нові кислотні складні оксидні каталітичні системи типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ шляхом модифікації фосфату хрому йонами нікелю Ni^{2+} та дослідити їх кислотні властивості поверхні для одержання активного, високо-селективного і дешевого каталізатора перетворення етану в етилен.

Методика експерименту

Індивідуальні фосфати хрому та нікелю і складні бінарні каталітичні системи на їх основі з відповідними кислотними властивостями синтезували методами осадження та співосадження згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [3]. При цьому вміст названих фосфатів варіював в широкому інтервалі від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. В результаті одержана серія з 9 каталізаторів, сім з яких – складні каталітичні системи (К-1 – К-7) типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Після відмивання й висушування на повітрі при кімнатній температурі одержані прості та складні фосфати додатково прожарювали при різних температурах (в інтервалі від 383 до 873 К) та піддавали хімічному й фізико-хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення її впливу на процес формування структури твердих фаз та стійкості зразків.

Фізико-хімічні властивості синтезованих зразків вивчали за допомогою

сучасних методів: рентгенофазового (РФА), диференційно-термічного (ДТА), атомно-абсорбційної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та хімічного методів аналізу [8-17].

Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLSM [11]. Вимірювання величини питомої поверхні, кислотності зразків та розподілу активних центрів здійснювали при відповідних температурах прожарювання (через кожні 100 К).

Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні каталізаторів (бренстедівську та

льюїсівську) визначали методом Джонсона [17] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ ммоль/г.

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі 9 синтезованих як індивідуальних, так і складних фосфатних каталізаторів є твердими фазами. Позначення та склад одержаної серії складних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Назва та склад одержаних складних хром-нікель-фосфатних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

№ п/п	Зразок	Склад каталізатору, мас. %
1	К - 1	99,5% $\text{CrPO}_4 \times 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0% $\text{CrPO}_4 \times 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	75,0% $\text{CrPO}_4 \times 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	50,0% $\text{CrPO}_4 \times 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	25,0% $\text{CrPO}_4 \times 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	1,0% $\text{CrPO}_4 \times 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	0,5% $\text{CrPO}_4 \times 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Встановлено, що умови синтезу складних каталітичних систем типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ суттєво впливають на їх фізико-хімічні властивості. При цьому вміст названих фосфатів та температура їх термообробки обумовлюють навіть відповідне власне забарвлення кожного зразка.

Результати рентгенофазового аналізу синтезованих каталізаторів методом порошкової дифрактографії засвідчили, що синтезовані складні системи на основі фосфатів хрому і нікелю та прожарені при $T=393$ К характеризуються дрібнокристалічним або рентгеноаморфним станом твердої фази. Це зумовило виникнення розмитих, слабкої інтенсивності ліній дифрактограм. Положення та інтенсивність деяких кристалічних піків досліджуваних систем не співпадає з результатами для вихідних зразків CrPO_4 і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Аналіз міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей відповідних дифракційних ліній дав можливість встановити їх фазовий склад. Це означає, що на першій фазі виготовлення (після одержання осаду і

висушування зразків при $T=393$ К) утворюються амонійні солі обох компонентів різного складу і в різних кількостях.

Водночас дифрактограми твердих фаз після термообробки при кінцевій температурі 873 К суттєво відрізняються від вихідних. Це свідчить про утворення дійсно нових кристалічних форм фосфатів, що супроводжується як збільшенням загальної кількості утворених кристалів, так і самих їх розмірів. Під час термообробки відбувається розклад амоній-фосфатів і утворюються суміші ортофосфатів хрому і нікелю відповідного складу. Також встановлено, що навіть при кінцевій температурі прожарювання, положення та інтенсивність деяких кристалічних піків не співпадає, порівняно з вихідними індивідуальними фосфатами. При цьому зразок К-4 значно відрізняється від інших каталітичних систем досліджуваного ряду, характеризуючись нижчою впорядкованістю кристалічної структури. Одержані результати, зокрема, для зразка К-4 ($50,0\% \text{CrPO}_4 \times 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) (прожарені при $T=873$ К) приведені на рис. 1.

Утворення інших хімічних сполук не зафіксовано. Таким чином одержані складні каталітичні системи являють собою суміші ортофосфатів хрому і нікелю. Проте властивості утворених сумішей не є адитивними, оскільки як питома поверхня, так і кислотність поверхні одержаних систем

різко відрізняються від аналогічних параметрів і характеристик для індивідуальних фосфатів хрому і нікелю. Очевидно, що в структурі і поверхневому шарі має місце взаємний вплив фосфатів хрому і нікелю один на одного.

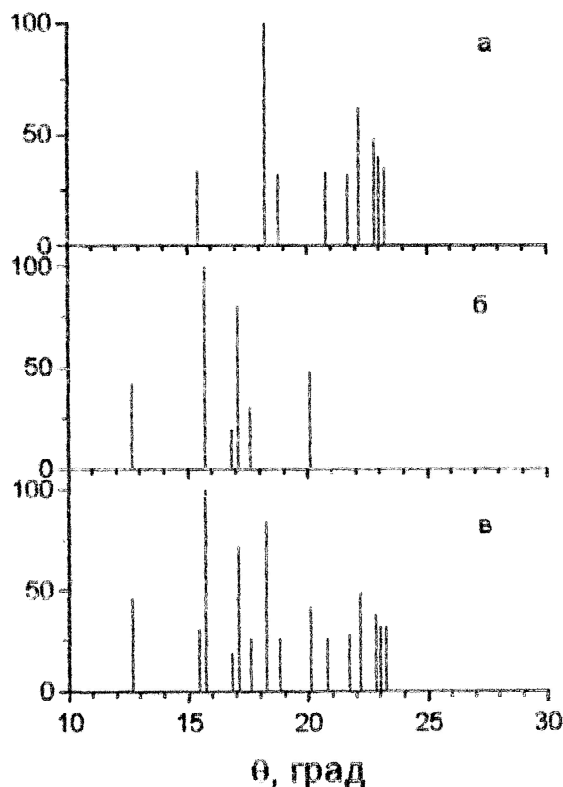


Рис. 1. Штрих-діаграми фосфатних каталізаторів (прожарені при $T=873$ К):
а) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$; б) CrPO_4 ; в) К-4 (50,0% $\text{CrPO}_4 \times 50,0\%$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$)

Також результати фізико-хімічного аналізу підтвердили, що особливостями одержаної групи каталізаторів типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, є сталість їх хімічного складу, висока термічна стійкість та розвинута питома поверхня. Аналіз експериментальних даних диференційно-термічного аналізу засвідчив, що всі синтезовані складні оксидні хромвміщуючі каталітичні системи, промотовані йонами нікелю Ni^{2+} , мають криві ДТГ і ДТА, які теж відрізняються, порівняно з індивідуальними фосфатами хрому та нікелю. При цьому всі одержані повітряно-сухі зразки являють собою кристалогідрати з різною кількістю молекул води в хімічній структурі. Також для синтезованої серії складних каталітичних

систем типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ встановлені різні форми води, які входять до їх складу: адсорбована, структурна, кристалізаційна тощо. Виділення ж їх зі структури зразків в процесі термообробки супроводжується різними наслідками та відповідними ендоефектами на термограмах.

Узагальнюючі результати щодо визначення сумарної кислотності поверхні (бренстедівської та льюїсівської) для синтезованих каталізаторів приведені в табл. 2.

Вони підтверджують позитивну промотуючу роль йонів нікелю Ni^{2+} і щодо величини кислотності. Внаслідок зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в структурі CrPO_4 спостерігається поступове підвищення загальної кислотності поверхні. Для зразків

К-4 – К-6 в процесі модифікації одержана оптимальна кислотність, характер формування якої є практично ідентичним. При цьому поверхнева кислотність всіх синтезованих складних каталітичних систем $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ є значно вищою, порівняно з індивідуальними фосфатами, внаслідок їх синергетичного ефекту в структурі синтезованих оксидних систем. Максимальна величина кислотності при кінцевій температурі термообробки 873 К

досягається на зразку К-4 (50,0% $\text{CrPO}_4 \times 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) і становить 0,788 ммоль/г.

Встановлена залежність кислотності поверхні складних фосфатних каталізаторів від температури прожарювання та від вмісту в них хімічно зв'язаної води, дає підстави вважати, що в процесі дегідратації в іонів металів, які утворюють фосфати, з'являються вільні орбіталі. Ці вакантні орбіталі та зв'язана з ними спорідненість до електронної пари і є причиною поверхневої кислотності одержаних фосфатних каталітичних систем.

Таблиця 2. Загальна поверхнева кислотність індивідуальних фосфатних каталізаторів та складних каталітичних систем на їх основі типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (при $T=873 \text{ K}$)

№ п/п	Каталізатор	Електронегативність катіону	Загальна кислотність, ммоль/г
1	CrPO_4	6,15	0,270
2	К - 1	-	0,344
3	К - 2	-	0,487
4	К - 3	-	0,532
5	К - 4	-	0,788
6	К - 5	-	0,691
7	К - 6	-	0,687
8	К - 7	-	0,682
9	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	3,92	0,680

Розподіл активних центрів по силі підтверджує, що як і прогнозувалось, на поверхні складних каталітичних систем переважно утворились активні кислотні центри середньої сили та слабокислотні. Оскільки саме вони безпосередньо відповідають за парціальне окиснення н-алканів [1-7, 18-20], тому слід очікувати, що синтезовані складні оксидні каталітичні системи виявлятимуть кращі каталітичні параметри, порівняно з індивідуальними фосфатами.

Таким чином одержані результати добре узгоджуються з [7, 3], ще раз підтверджуючи, що у змішаних складних оксидах, до складу яких входить декілька катіонів з різними зарядами, кислотні властивості посилюються, порівняно з окремо взятими простими оксидами. При цьому величина кислотності визначається донорно-акцепторними властивостями катіонів, які входять до складу складного оксиду. Тому величина кислотності поверхні є важливою і необхідною характеристикою

складних оксидних каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів.

Отже, наявність всіх необхідних параметрів: великої термічної та хімічної стійкості, розвинутої питомої поверхні, оптимальної кислотності, активних центрів на поверхні [1-7, 21-24] дає змогу використати одержані нові складні модифіковані кислотні хром-нікель-фосфатні каталітичні системи типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в каталітичних процесах в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів в цінні продукти, зокрема, й етану в етилен.

Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать, що:

1. Синтезовано індивідуальні фосфати хрому та нікелю і 7 нових складних оксидних каталітичних систем (К-1 – К-7) на основі фосфату хрому шляхом модифікації його йонами нікелю Ni^{2+} типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ з різним вмістом обох фосфатів, які володіють кислотними властивостями поверхні.

2. Досліджено склад, структуру та деякі фізико-хімічні параметри всіх синтезованих зразків.
3. Встановлено, що особливостями групи складних бінарних каталізаторів типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ є сталість їх хімічного складу, широкий спектр зміни кислотних властивостей поверхні, синергетичний ефект модифікації, розвинута питома поверхня, мала рухливість кисню кристалічної ґратки.
4. Існує взаємозв'язок між способом приготування, складом одержаних оксидних каталізаторів та їх фізико-хімічними параметрами.
5. Регулюванням співвідношення $\text{CrPO}_4 / \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в структурі каталізатора можна суттєво впливати на концентрацію, природу та силу кислотних активних центрів поверхні.

Список використаних джерел

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: *Наукова думка*, 1977. С. 173.
2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: *Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР, Київ*, 1990.
3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ*, 1996.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
5. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення нижчих вуглеводнів на фосфатних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 2(34), 75–79.
6. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Вплив відновлення поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в реакції парціального окиснення n-алканів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 58–62.
7. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: *Гос. изд-во физ.-мат. литературы*. 1961, С. 860.
9. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: *Недра*, 1966. С. 362.
10. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: *Металлургия*, 1975. С. 247.
11. Staszczuk P., Danielkiewicz T., Klinowski J. The investigations of the adsorbent layers and heterogeneous properties of the MCM-41 molecular sieve using the special thermal analysis method. *IV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications"*. Lublin, Poland. 1999, P. 51.
12. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: *Наука*, 1969. С. 395.
13. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. Казань: *Изд-во Казанского ун-та*, 1967. С. 219.
14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: *Мир*, 1982. С. 160.
15. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: *Наука*, 1981. С. 247.
16. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: *Техника*, 1964. С. 35.
17. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: *Мир*. 1973. С. 125.
18. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.
19. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О., Козьма А.А. Дослідження механізму перетворення етану на деяких складних системах імпульсним методом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 60–64.
20. Gomonay V., Barenblat I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and monooxide of carboneum at heterogenous oxidation of ethane. *VI Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications"*. Odessa, Ukraine. 2001, P. 73–75.
21. Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Баренблат І.О. Особливості гетерогенного перетворення n-алканів на деяких складних оксидних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 1(29), 64–66.
22. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Вплив поверхневих властивостей складної оксидної системи типу $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ на каталітичну активність в реакції парціального окиснення легких вуглеводнів.

Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». 2014, 32, 59–63.

23. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Гомонай В.І., Секереш К.Ю. Вплив концентрації етану та кисню на кінетику парціального окиснення етану на деяких складних оксидних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32), 64–69.

24. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкay Й.В., Пальок В.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф., Кіш Ю.Ю. Гетерогенне окиснення легких вуглеводнів на цеолітних каталізаторах *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2017, 1(37), 94–98.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2018.

SYNTHESIS OF COMPLEX CATALYTIC SYSTEM TYPE $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ AND RESEARCH OF ITS ACID PROPERTIES TO SURFACE

**Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A.,
Halushkay J.V., Foros N.M., Hlebena H.F.**

Individual phosphates of chromium and nickel and seven new complex oxide catalytic systems based on chromate phosphate have been synthesized by modifying it with Ni^{2+} type $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ions with different contents of both phosphates having acidic surface properties. The composition, structure and some physical and chemical parameters of all synthesized samples are investigated. The results of X-ray diffraction analysis of synthesized catalysts have shown that synthesized complex systems based on phosphate of chrome and nickel and roasted at $T=393$ K are characterized by a fine crystalline or X-ray amorphous state of a solid phase. The solid phase diffraction patterns after the heat treatment at an extreme temperature of 873 K differ significantly from the output and indicate the formation of new crystalline forms of phosphates. It was established that the characteristics of the group of catalysts of the type $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ are the constancy of their chemical composition, the wide range of changes in the acidic properties of the surface, the synergistic effect of the modification, the developed specific surface, the small mobility of the oxygen of the crystalline lattice. The positive promotional role of nickel ions in terms of acidity is confirmed. It was established that due to the increase in the content of nickel phosphate in the structure of chromium phosphate, an increase in the total surface acidity of the total surface acidity is observed. In this case, the surface acidity of all synthesized complex catalytic systems $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ is significantly higher than in individual phosphates due to their synergistic effect in the structure of synthesized oxide systems. As predicted, on the surface of almost all synthesized systems formed active centers of medium strength and weakly acidic centers. The relationship between the method of preparation, the composition of the oxide catalysts obtained and their physical and chemical parameters are established. The new complex modified acid chrome-nickel-phosphate catalytic systems can be used as effective catalysts for the partial oxidation of hydrocarbons in valuable products in the chemical industry.

Keywords: catalysis; catalyst; heterogeneous oxidation; partial oxidation of n-alkanes; $\text{C}_1\text{-C}_4$ – hydrocarbons; ethane; ethylene; phosphates.