

УДК 541.183:541.241.5

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

## ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОЇ ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46  
e-mail: golubn@bk.ru

Алюмосилікатні та фосфатні катализатори успішно зарекомендували себе як ефективні катализатори селективного окиснення вуглеводнів в цінні продукти м'якого перетворення (олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо) [1-3].

При цьому важливою і необхідною властивістю катализаторів парціального окиснення *n*-алканів є кислотність їх поверхні [1-4]. Водночас, порівняно з окремо взятими простими оксидами, у змішаних складних оксидах, до складу яких входить декілька катіонів з різними зарядами, кислотні властивості посилюються [5].

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні оксидні алюмофосфатні каталітичні системи типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  з різним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ , які володіють кислотними властивостями поверхні та дослідити їх фізико-хімічні параметри.

### Експериментальна частина

Алюмофосфатні катализатори з різним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  синтезували згідно розробленої методики [6]. Фізико-хімічні параметри катализаторів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [7-16]. Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLSM [10]. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання.

З метою диференціації поверхневих кислотних центрів паралельно знімали ІЧ-спектри алюмофосфатів методом адсорбції аміаку. Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) катализаторів визначали методом Джонсона [16] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (ммоль/м<sup>2</sup>) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

### Результати дослідження та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі синтезовані алюмофосфатні катализатори є твердими фазами білого кольору. Склад і позначення відповідних зразків приведені в табл. 1.

Внаслідок дрібнокристалічного стану вихідних твердих фаз, відповідні рентгенограми містять розмиті лінії слабкої інтенсивності. Рентгенограми алюмофосфатів після термообробки (при  $T=873$  К і  $T=1073$  К) істотно відрізняються від рентгенограм вихідних зразків і свідчать про утворення нових кристалічних структур –  $\text{AlPO}_4$  з чіткими лініями на відповідних рентгенограмах. Встановлено, що найбільш оптимальна структура для даних каталітичних процесів для всіх синтезованих зразків формується при 873 К.

**Таблиця 1.** Склад та позначення синтезованих алюмофосфатних катализаторів

№ п/п	Зразок	Співвідношення $n = P_2O_5:Al_2O_3$ , мас. %
1	AlP-1	0,00
2	AlP -2	0,27
3	AlP -3	0,49
4	AlP -4	0,60
5	AlP -5	0,70
6	AlP -6	0,90
7	AlP -7	1,39

Результати ДТА, ДТ-, ДТГ- аналізів також свідчать, що в процесі синтезу і термообробки (в інтервалі  $T = 373-1073$  К) відбувається формування кристалічної структури алюмофосфатів у всьому вивченому інтервалі температур. В структурному відношенні синтезовані алюмофосфатні катализатори являють собою сполуки, кристалічна ґратка яких складається з тетраєдрів  $PO_4$  і  $AlO_4$ , зв'язаних спільними

атомами кисню і які утворюють конденсовані ланцюги P-O-Al.

Встановлено, що процес термічної обробки у вказаному інтервалі температур призводить і до зменшення величини питомої поверхні, а також пористості всіх синтезованих алюмофосфатів. Одержані величини питомої поверхні зразків при оптимальній температурі термообробки ( $T=873$  К) приведені в табл. 2.

**Таблиця 2.** Поверхневі властивості складних оксидних алюмофосфатних каталітичних систем типу  $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$  (при  $T=873$  К)

№№ п/п	Зразок	$S_{\text{пит.}}$ , $m^2/g$	$Z_k \times 10^{-18}$ , $m^{-2}$	$X_{H_2}$ , % моношару	$Z_0 \times 10^{-14}$ , $m^{-2}$
1	AlP-1	357	0,26	0,1100	150
2	AlP -2	387	1,33	0,0070	9,00
3	AlP -3	268	0,70	0,0066	8,43
4	AlP -4	267	1,61	0,0059	7,51
5	AlP -5	183	2,69	0,0108	13,80
6	AlP -6	224	8,19	0,0720	91,19
7	AlP -7	15	32,1	0,4200	531

Кислотність поверхні синтезованих алюмофосфатів характеризували концентрацією кислотних центрів ( $Z_k$ ). Одержані експериментальні дані свідчать, що функція Гаммета  $H_0$  практично однакова для всіх зразків зі співвідношенням  $P_2O_5:Al_2O_3 = 0,27-1,39$ . При цьому максимальна величина поверхневої кислотності у вказаній серії складних оксидних алюмофосфатних катализаторів спостерігається на зразку AlP-7 (табл. 2). Водночас, як і прогнозувалося, на поверхні практично всіх синтезованих систем утворюються активні центри середньої сили і слабокислотні, які безпосередньо відпові-

дають за парціальне окиснення n-алканів [1-4, 17-19].

В якості міри міцності зв'язку поверхневого кисню катализаторів використовували виміряну при 873 К глибину відновлення поверхневого шару воднем ( $X_{H_2}$ , % від моношару кисню). Значення  $-\lg X_{H_2}$  збільшуються зі зростанням енергії зв'язку кисню з поверхнею ( $q_s$ ), тобто зазначені величини є прямо пропорційними:

$$-\lg X_{H_2} \sim q_s.$$

Якщо глибину відновлення поверхневого шару воднем виражати як концентрацію відновлених центрів поверхні

катализатора ( $Z_0$ ), то справедливим буде й вираз:

$$- \lg Z_0 \sim q_s.$$

Узагальнюючі результати дослідження поверхневих властивостей синтезованих складних оксидних алюмофосфатних каталітичних систем типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  приведені в табл. 2. Вони підтверджують суттєвий вплив співвідношення вмісту оксидів  $\text{P}_2\text{O}_5$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в структурі катализаторів на відповідні фізико-хімічні параметри поверхні алюмофосфатних зразків.

Встановлено, що по мірі зростання співвідношення  $n = \text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$  концентрація кислотних центрів  $Z_k$  збільшується експоненціально. Проте концентрація окисно-відновних центрів  $Z_0$  проходить через точку мінімуму. Найменшими концентраціями окисно-відновних центрів  $Z_0$  володіють зразки АІР -2 – АІР -4, в яких співвідношення відповідних оксидів знаходиться в межах  $n=0,27-0,60$ . Характер зміни  $Z_k$  і  $Z_0$  зі збільшенням  $n$  співпадає, розпочинаючи з  $n = 0,27$ . Зростання величини кислотності поверхні синтезованих каталітичних систем обумовлено підвищенням в структурі твердої фази частки більш кислотного оксиду  $\text{P}_2\text{O}_5$  по відношенню до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким чином використані сучасні фізико-хімічні методи аналізу: РФА, ДТА, ДТГ, ІЧ-спектроскопії, вимірювання питомої поверхні, хімічного аналізу підтвердили наявність всіх необхідних параметрів для одержаних складних каталітичних систем типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ : високої хімічної і термічної стійкості, розвиненої поверхні, активних кислотних центрів. Це дає змогу ефективно використовувати синтезовані алюмофосфати в процесах окиснення н-алканів [20].

### Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать, що:

1. Синтезовані нові складні оксидні алюмофосфатні каталітичні системи типу  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  з різним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ , які володіють кислотними властивостями поверхні.

2. Існує взаємозв'язок між способом приготування, складом одержаних алюмофосфатних катализаторів та їх фізико-хімічними параметрами.

3. Регулюванням співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$  в структурі катализатора можна суттєво впливати на концентрацію кислотних та окисно-відновних центрів поверхні.

4. Одержана кореляція поверхневих властивостей складних оксидних алюмофосфатних систем та співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$  в структурі катализаторів.

### Список використаних джерел

1. 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.
2. Голуб Н.П. Закономерности каталитического окиснения этану на кислотных катализаторах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, 1996.
3. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних катализаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УРСР, Київ, 1978.
4. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. Катализ и катализаторы. 1980, 18, 66-75.
5. Жермен Дж. Каталитическое превращение углеводородов. М.: Мир, 1972. С. 50.
6. 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.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. М.: Гос. Изд-во физ.-мат. Литературы. 1961, С. 860.
8. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: Недра, 1966. С. 362.
9. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. С. 247.
10. 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.
11. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.

12. 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.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
14. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
15. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.
16. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 125.
17. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalyts. *IV Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications».* Lublin, Poland. 1999, P. 57.
18. Gomonaj 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, Ukraina. 2001, P. 73-75.
19. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. С. 173.
20. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.* 1997, 2, 81-86.

Стаття надійшла до редакції: 10.06.2014.

## OBTAINING COMPLEX OXIDE SYSTEM $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ RESEARCH AND ITS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

**Golub E.O., Golub N.P., Gomonaj V.I., Szekeresh K. Yu., Barenblat I.O.**

Synthesized and investigated complex oxide catalytic systems such as  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ .

By the methods of RFA, DTG, DTA, IR-spectroscopies, measurings of specific surface, size of acidity, are studied their physical and chemical properties. The relation between the method of preparation, the composition obtained alyumofosfatnyh catalyts and their physical and chemical parameters. The resulting correlation surface properties of complex oxide systems and alyumofosfatnyh ratio  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$  in the catalyts.