

УДК 541.183:541.241.5

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ КИСЛОТНОГО КРЕМНІЙФОСФАТНОГО КАТАЛІЗАТОРУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Надзвичайно актуальною проблемою на сьогодні є пошук нових джерел сировини для органічного синтезу в хімічній промисловості. Застосування природного газу дає можливість розробляти нові перспективні шляхи синтезу цінних продуктів та напівпродуктів. Тому проблема створення нових каталізаторів з необхідними фізико-хімічними та каталітичними властивостями для процесу перетворення н-алканів в цінні продукти є на сьогодні надзвичайно актуальною і потребує свого ефективного вирішення.

Тому метою даної роботи було синтезувати новий кремнійфосфатний каталізатор, який володіє кислотними властивостями поверхні та дослідити його деякі фізико-хімічні параметри.

Експериментальна частина

Фосфат кремнію синтезували шляхом спікання суміші оксиду кремнію з SiO_2 з ортофосфатною кислотою (ч.д.а) до температури 1073 К згідно методики [1].

Для дослідження відповідних фізико-хімічних властивостей кремнійфосфату були використані рентгенофазовий, диференційно-термічний, ІЧ-спектроскопічний методи аналізу. Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLSM [2]. Вимірювання величини питомої поверхні і кислотності зразків здійснювали при відповідних температурах прожарювання.

Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні (бренстедівську та льюїсівську) каталізаторів визначали методом Джонсона [3] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила $\pm 0,001$ ммоль/г. Питому концентрацію кислотних центрів (ммоль/м²) визначали із врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Результати дослідження та їх обговорення

Внаслідок нагрівання оксиду кремнію SiO_2 з ортофосфатною кислотою утворилась біла кристалічна тверда фаза, нерозчинна в H_2O , мінеральних кислотах та лугах. Тому встановлення її структури та фазового стану здійснювали відповідними фізико-хімічними методами.

Результати рентгенофазового аналізу приведені в табл.1 свідчать, що одержана сполука є складним оксидним каталізатором типу $\text{SiO}_2 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$, який являє собою пірофосфат кремнію SiP_2O_7 . В зазначеній структурі пірофосфату атом кремнію оточений шістьма атомами кисню і група P_2O_7 складається із двох PO_4 -груп, зв'язаних загальним для обох груп атомом кисню. Координаційне число для кремнію в SiP_2O_7 становить шість і свідчить, що атом фосфору міцніше зв'язаний з киснем тоді, коли він знаходиться в стані sp^3 – гібридизації, порівняно з атомом кремнію в такому ж стані [4-11].

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу пірофосфату кремнію SiP_2O_7
(після термообробки при $T=1073\text{ K}$)

$d_{\text{експ.}}, \text{Å}$	I/I_0	$d_{\text{експ.}}, \text{Å}$	I/I_0
3,69	70	1,63	40
3,32	50	1,59	40
3,2	50	1,5	20
3,02	30	1,46	100
2,8	10	1,4	40
2,63	20	1,33	30
2,27	60	1,3	100
2,14	20	1,28	20
2,07	60	1,2	10
1,9	40	1,17	70
1,81	50	1,13	50
1,67	10	1,11	100

Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу одержаного зразка кремній-фосфатного каталізатора SiP_2O_7 ,

прожареного при оптимальній температурі синтезу ($T=1073\text{ K}$) приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Частоти та інтенсивності смуг поглинання ІЧ-спектра пірофосфату кремнію SiP_2O_7 (після термообробки при $T=1073\text{ K}$)

Віднесення смуг поглинання	Частоти (cm^{-1}) та інтенсивності смуг поглинання
$\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$	500 сл. 540 сер. 574 сер.
P-O-Si	675 с. 697 сер.
P-O-P	730 сер. 760 с.
PO_3	958 с. 983 сер. 1050 сер.
PO_3	1183 сер. 1210 сл.
SiO_2	2344 сл. 2360 сер. 3000 д.с.

Експериментальні дані ІЧ – спектроскопічного аналізу підтвердили, що для синтезованого кремнійфосфатного каталізатору спостерігаються смуги поглинання в області $500 - 574 \text{ см}^{-1}$, $675 - 697 \text{ см}^{-1}$ та інтенсивні смуги поглинання в області $730 - 760 \text{ см}^{-1}$ і $958 - 983 \text{ см}^{-1}$, які належать відповідно групі $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ і валентним коливанням груп P-O-Si , P-O-P . Крім того, в ІЧ-спектрі наявні смуги в області поглинання $1033 - 1200 \text{ см}^{-1}$ і $2344 - 2300 \text{ см}^{-1}$, які належать, згідно [10,11], валентним

коливанням кінцевих PO_3 -груп і деформаційним коливанням SiO_2 .

Результати визначення величини питомої поверхні синтезованого зразка $S_{\text{пит}}$ свідчать про наявність достатньо розвинутої поверхні, величина якої становить для SiP_2O_7 $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Узагальнюючі результати досліджень величини загальної поверхневої кислотності та розподіл активних кислотних центрів за їх силою в залежності від впливу температури термообробки представлені в табл.3.

Таблиця 3

Вплив температури термообробки на розподіл кислотних центрів по силі для пірофосфату кремнію SiP_2O_7

Температура термообробки, К	Концентрація кислотних центрів різної сили, рK _a				Весь інтервал Н ₀ , ммоль/м ²	Електронегативність катіону E _f , eВ
	+6,8	+4,8	+3,3	+0,8		
573	0,041	0,036	0,027	0,018	0,122	16,4
673	0,033	0,031	0,024	0,016	0,104	
773	0,031	0,025	0,021	0,018	0,095	
873	0,028	0,024	0,020	0,017	0,089	
973	0,027	0,023	0,018	0,016	0,084	
1073	0,026	0,023	0,018	0,015	0,082	

Із наведених даних табл.3 видно, що на поверхні утвореного пірофосфату кремнію наявні кислотні центри різної сили. Термічна обробка каталізатору призводить до зміни їх концентрації. Максимум кислотності спостерігається при температурі 873 К. Дана зміна поверхневої кислотності очевидно зумовлена виділенням води і зміною фазового стану кремнійфосфатного зразка, оскільки кислотні властивості поверхні обумовлені специфічною взаємодією молекул води з центральним атомом каталізатора [12-15].

Таким чином аналіз одержаних результатів фізико-хімічного аналізу підтверджує, що при вибраних умовах синтезу внаслідок взаємодії ортофосфатної кислоти з SiO_2 утворився пірофосфат кремнію SiP_2O_7 . Таким чином наявність всіх необхідних параметрів: високої хімічної і термічної стійкості, розвинутої поверхні, активних кислотних центрів різної сили дає змогу ефективно використовувати синтезований каталізатор в процесах окиснення вуглеводнів [16].

ЛІТЕРАТУРА

1. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення

метану // Атореф. дис. ... канд.хім.наук.- Ужгород.- 1978.- 18 с.

2. Staszczuk P., Danielkiewicz T., Klinowski J. The investigations of the adsorbend 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. – September, 1-3, 1999. – P. 51.
3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах // Автореф. дис. ... канд.хім.наук.- Ужгород.- 1996.- 19 с.
 4. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний.- М.: Недра.- 1966.- Т.2. – 362 с.
 5. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков.- М.: Металлургия. – 1975.- 247 с.
 6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я.- М.: Гос. изд-во физ.- мат. литературы.– 1961.– 860 с.
 7. Берг Л.Г. Введение в термографию.– М.:Наука.– 1969.– 395 с.
 8. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии.– Казань: Изд-во Казанского ун-та.– 1967.– 219 с.
 9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1982.- 160 с.
 10. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты.- М.: Наука, 1981.- 247 с.
 11. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Пирофосфаты.- М.: Наука, 1981.- 232 с.
 12. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Автореф. дис. ... докт.хим. наук.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 32 с.
 13. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления // Катализ и катализаторы.- Киев: Наукова думка.-1980.- Вып.18.-С.66-75.
 14. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology.- 1999.- Vol.17, № 5- P. 403-406.
 15. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications" – Lublin, Poland.-September, 1-3, 1999.- P. 57.
 16. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів // Наук. вісн. УжНУ, серія Хімія. – Ужгород: Вид-во УжНУ. – 1997. – Вип. 2. – С. 81-86.

PECULIARITIES OF SYNTHESIS ACID SILICONPHOSPHATE CATALYST AND STUDY OF HIS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K. Ju., Barenblat I.O.

Synthesized siliconphosphate catalyst. By the methods of RFA, DTG, DTA, IR-spectroscopies, measurings of specific surface, size of acidity, are studied their physical and chemical properties.