

УДК 541.183:541.241.5

ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОЇ ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ $xP_2O_5 \cdot yV_2O_3$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

¹ Голуб Н.П., ¹ Секереш К.Ю., ¹ Гомонай В.І., ² Чернявська Т.В., ¹ Баренблат І.О.

¹ Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
² Інститут хімії поверхні НАН України, 03164, м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Внаслідок необхідності цілеспрямованого каталітичного перетворення компонентів природного газу в цінні продукти хімічної промисловості та розробки сучасної теорії наукового підбору каталізаторів, які б володіли прогнозованими фізико-хімічними та каталітичними властивостями, проблема створення нових каталізаторів є на сьогодні надзвичайно актуальною і потребує свого ефективного вирішення.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові складні оксидні борофосфатні каталізатори з різним вмістом P_2O_5 і V_2O_3 , які володіють кислотними властивостями поверхні та дослідити їх деякі фізико-хімічні властивості.

Експериментальна частина

Борофосфатні каталізатори синтезували шляхом спікання суміші оксидів P_2O_5 та V_2O_3 з різним співвідношенням вихідних компонентів до температури 1073 К згідно методики [1].

Для дослідження відповідних фізико-хімічних властивостей борофосфатів були використані рентгенофазовий, диференційно-термічний, ІЧ-спектроскопічний та хімічний 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.

З метою диференціації поверхневих кислотних центрів паралельно знімали ІЧ-спектри борофосфатів методом адсорбції аміаку. 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 з врахуванням величини поверхні відповідних зразків.

Результати дослідження та їх обговорення

Всі синтезовані борофосфатні каталізатори є твердими фазами білого кольору. Склад і позначення відповідних зразків приведені в табл. 1.

Порівняння одержаних результатів РФА, ДТА, ДТГ, ІЧ-спектроскопії синтезованих борофосфатів з літературними даними [4-10] свідчить, що вихідні тверді фази, прожарені при $T=573$ К, є тригідратами фосфату бору $BP_2O_4 \cdot 3H_2O$. Внаслідок дрібнокристалічного стану вихідних твердих фаз, відповідні рентгенограми містять розмиті лінії слабої інтенсивності.

Таблиця 1

Склад і позначення синтезованих борофосфатних каталізаторів

№ п/п	Зразок	Співвідношення $P_2O_5:B_2O_3$, мас. %
1	BP-1	0,770
2	BP-2	0,833
3	BP-3	0,910
4	BP-4	1,010
5	BP-5	1,100
6	BP-6	1,200
7	BP-7	1,300

Рентгенограми борофосфатів після термообробки (при $T=1073$ К і $T=1273$ К) істотно відрізняються від рентгенограм вихідних зразків і свідчать про утворення нових кристалічних структур – $ВРО_4$ з чіткими лініями на відповідних рентгенограмах. Встановлено, що найбільш впорядкована структура для всіх зразків

формується при 1273 К. В табл.2 приведені дані рентгенофазового аналізу для борофосфатного каталізатора BP-3 при температурі прожарювання 1073 К, яка сприяє утворенню оптимальної структури твердих фаз для даного каталітичного процесу.

Таблиця 2

Результати рентгенофазового аналізу каталізатора BP-3 (після термообробки при 1073 К)

h	k	l	2θ , град	$d_{\text{експ.}}$, А	I/I_0	$d_{\text{літер.}}$, А
0	1	1	28,55	3,6280	с.	3,6298
0	0	2	31,27	3,3230	д.сл.	3,3215
1	1	0	33,96	3,0640	сл.	3,0646
1	1	2	46,83	2,2525	сл.	2,2524
0	2	0	48,79	2,1670	д.сл.	2,1670
0	1	3	53,99	1,9719	д.сл.	1,9719
1	2	1	57,51	1,8606	сірий.	1,8606

Синтезовані борофосфати в структурному відношенні являють собою сполуки, кристалічна ґратка яких складається з тетраедрів PO_4 і BO_4 , зв'язаних спільними атомами кисню і які утворюють конденсовані ланцюги Р-О-В.

Результати ДТА, ДТ-, ДТГ- аналізів також свідчать, що в процесі синтезу і термообробки (в інтервалі $T= 573 -1273$ К) з суміші оксидів фосфору і бору відбувається формування кристалічної структури у всьому вивченому інтервалі температур. При цьому в інтервалі температур $543-693$ К спостерігаються три ендоефекти: сіль поступово втрачає всі три молекули води, а при $T=1273$ К

відбувається її повне зневоднення з утворенням однорідної кристалічної структури $ВРО_4$.

ІЧ-спектри синтезованих каталізаторів до і після термообробки також суттєво відрізняються. Частоти та інтенсивність смуг поглинання ІЧ-спектрів вихідних зразків борофосфатів і прожарених відповідно при оптимальній температурі ($T=1073$ К) (табл.3, рис.2) і кінцевій ($T=1273$ К) підтверджують вплив термообробки на структуру каталізатора, а також кристалізацію борофосфатів під час синтезу з розчинів у вигляді гідратів.

Таблиця 3

Частоти та інтенсивності смуг поглинання
ІЧ-спектрів фосфату бору ВР-3

Віднесення смуг	Частоти ($см^{-1}$) та інтенсивності смуг	
	Вихідний продукт	Продукт термообробки (при $T=1073$ К)
ν O-H (H_2O)	3800 д. с. 3700 с.	3667 шир.
B- OH	3610 сл.	
ν O-H (H_2O)	3500 д. с. 3400 с. 3310 сл.	
ν (O-H ... O)	3200 сер.	3268 сер.
P-OH	2900 пл. 2680 сл. 2400 сер.	2900 сл.
δ НОН	1620 сер. 1600 с.	1627
ν B-O	1470 ср.	1427 сер.
ν_3 BO_3	1280 сл. 1230 сл.	1267 сл.
$\nu_{as}PO_4$ (ν_3)	1150 пл. 1095 сер.	1187 сл. 1080 сер.
ν_sPO_4 (ν_1)	947 с.	1046 сер. пл. 933 пл.
ν_1 BO_3		913 сер.
ν_2 BO_3	790 с.	787 пл.
ν_s P-OP	760 с. 730 сл.	
$\delta_{as}PO_4$ (ν_4)	680 сл. 600 сл. 550 сер.	700 сер. 613 сер. 587 сер.
δ_sPO_4 (ν_2)		533 467 пл.

Проте навіть після прожарювання при $T=1073$ К в ІЧ-спектрах відповідних борофосфатів спостерігаються смуги в області $3700-3100$ $см^{-1}$, які свідчать про присутність в структурі зразків незначної кількості води (рис.2 і табл.3). Тільки в процесі термообробки вище 1073 К борофосфати існують вже у вигляді безводних солей BPO_4 , що узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу каталізаторів та літературними даними [3,11].

Встановлено, що процес термічної обробки призводить і до зменшення величини питомої поверхні, а також пористості всіх синтезованих борофосфатів. При цьому кислотність борофосфатів в інтервалі температур $573-1273$ К також знижується. Максимальна величина кислотності у вказаній серії каталізаторів спостерігається на зразку ВР-3 і становить $10,26$ $мкмоль/м^2$.

Дослідження природи кислотних центрів поверхні методом ІЧ-спектроскопії показало, що борофосфати мають досить складний спектр (рис.3). Бренстедівськими кислотними центрами є або гідроксильні групи, що володіють достатньо рухливими протонами, або координована вода, або іони H_3O^+ [12]. Всі ці з'єднання або їх фрагменти характеризуються в ІЧ-спектрах достатньо чіткими смугами, зокрема, в області $\nu(\text{OH})$, що дозволяє встановити природу бренстедівського кислотного центру. В ІЧ-спектрі вихідного вакуумованого зразка борофосфату ВР-3 спостерігаються смуги поглинання в області частот 3325, 3408 і 3520 см^{-1} (рис.3, крива 1). При адсорбції аміаку утворення іонів амонію відбувається за участю найбільш кислих гідроксильних груп, які характеризуються частотою в області 3620-3650 см^{-1} . Тому інтенсивність вказаних смуг поглинання зменшується (крива 2), утворюючи смуги частотами 3340 см^{-1} і 3450 см^{-1} , характерні для іонів амонію. При десорбції аміаку утворюється смуга з вираженим максимумом 3705 см^{-1} , а інтенсивність смуг поглинання гідроксильних груп 3630 і 3650 см^{-1} (крива 3) зростає, особливо при підвищенні температури обробки у вакуумі до 673 К (крива 4). На поверхні каталізаторів, дегідратованих при температурах вище 1073 К, молекули H_2O та іони H_3O^+ , які обумовлюють бренстедівську кислотність, практично відсутні. Смуги 3630 см^{-1} і 3650 см^{-1} відповідають ізольованим Р – ОН-групам. Інтенсивна смуга в області 3520 см^{-1} (крива 3), яка не змінювалася при адсорбції аміаку і подальшому вакуумуванні нагріванням, характеризує ОН - групи, зв'язані з V_2O_5 . Поглинання в області 3705 см^{-1} відповідає ізольованим групам В-ОН. Наявність смуги поглинання 3525 см^{-1} у вихідному зразку та її відсутність в процесі термічної обробки зразка зумовлена гідролізом зв'язків. Вони утворились внаслідок взаємодії борної кислоти з поверхневими групами Р-ОН, супроводжуючись формуванням структури, в

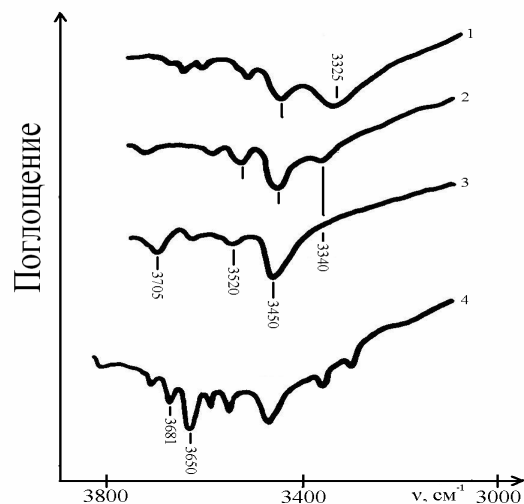


Рис.3. ІЧ-спектри зразка ВР-3:
1 – оброблений у вакуумі протягом 4 год при 900 К; 2 – після адсорбції аміаку при 300 К; 3 – вакуумування при 423 К, 30 хв; 4 - вакуумування при 673 К, 30 хв

якій гідроксильні групи Р-ОН знаходяться поблизу трьохкоординованих атомів бору. Всі борофосфати, прожарені в більш м'яких умовах (до $T=1073$ К) мають вищу кислотність поверхні завдяки взаємодії води з активними центрами й утворенням бренстедівських кислотних центрів. Таким чином, синтезовані борофосфати характеризуються наявністю на їх поверхні як льюїсівських, так і бренстедівських центрів відповідної сили, необхідної для парціального окиснення н-алканів [13-15]. До першого типу кислотних центрів належать трьохкоординовані атоми бору, які утворюються при термічній обробці зразків за рахунок десорбції води. Протонна кислотність обумовлена поверхневими Р-ОН-групами, в яких протон має високу рухливість під впливом трьохкоординованого бору в структурі борофосфату.

Таким чином наявність всіх необхідних параметрів: високої хімічної і термічної стійкості, розвинутої поверхні, активних кислотних центрів дає змогу ефективно використовувати синтезовані борофосфати в процесах окиснення вуглеводнів[16].

ЛІТЕРАТУРА

1. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану // Автореф. дис. ... канд.хім.наук.- Ужгород.- 1978.- 18 с.
2. 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.- 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. 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.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений.- М.: Наука.-1972.- 287 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.И. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів // Наук. вісн. УжНУ, серія Хімія. – Ужгород: Вид-во УжНУ. – 1997. – Вип. 2. – С. 81-86.

**SYNTHESIS OF DIFFICULT OXIDE SYSTEM $xP_2O_5 \cdot yB_2O_3$
AND STUDY OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

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

Borophosphat catalysts are synthesized with different correlation of $P_2O_5 \cdot V_2O_3$. By the methods of RFA, DTG, DTA, IR-spectroscopies, measurings of specific surface, size of acidity, are studied their physical and chemical properties.