

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Форос Н.М., студ.; Кіш Ю.Ю., студ.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.

## ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

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

На сьогодні одержання нових активних каталізаторів для процесів промислової переробки вуглеводнів, зокрема, й компонентів природного газу в цінні продукти й надалі залишається важливим напрямком каталізу. Особливу роль при цьому відіграють структура та фізико-хімічні властивості каталізаторів, які взаємно впливають один на одного. Тому вивчення впливу різних факторів на процес формування структури твердої фази та відповідні фізико-хімічні параметри дає змогу здійснювати цілеспрямований синтез нових каталізаторів із заданими і прогнозованими фізико-хімічними та каталітичними властивостями.

Важливу роль при цьому відіграє не тільки правильний підбір методики синтезу гетерогенних каталізаторів, але й процес термічної обробки зразка. Особливе місце в комплексному підході щодо вивчення процесів високотемпературної дегідратації каталізаторів займає диференційно-термічний аналіз [1].

Фосфати d-металів зарекомендували себе в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення n-алканів [2-8]. Їх можна одержувати різними методами. Тому вивчення залежності фізико-хімічних властивостей від складу та структури фосфатних каталізаторів дає змогу ґрунтовно підійти до розробки методів їх синтезу та створити відповідні умови для формування оптимальних поверхневих комплексів для одержання нових активних, високо-селективних і дешевих каталізаторів.

Тому метою даної роботи було синтезувати складні оксидні кислотні каталітичні системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та дослідити їх за допомогою диференційно-

термічного аналізу для вивчення впливу умов синтезу на характер формування їх структури та відповідних фізико-хімічних і каталітичних властивостей.

### Методика експерименту

Складні оксидні фосфатні каталітичні системи на основі фосфату хрому, шляхом модифікації його йонами  $\text{Ni}^{2+}$  типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  синтезували згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» методом співосадження з відповідних нітратних солей [3, 4]. Вміст названих фосфатів змінювали в процентному співвідношенні від 0,5 мас.% до 99,5 мас.%. З метою порівняльного аналізу модифікуючого впливу йонів нікелю на структуру та властивості фосфату хрому оцільно було синтезувати також і індивідуальні фосфати  $\text{CrPO}_4$  та  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Їх одержували в аналогічних умовах методом осаження з відповідних нітратних солей, згідно методики [3]. Після відмивання, висушування на повітрі та термообробки при відповідних температурах (від 110°C до 700°C) зразки піддавали фізико-хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення їх стійкості та впливу процесу термообробки на процес формування структури твердих фаз.

Фізико-хімічні властивості одержаних каталізаторів вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу [9-18]. Диференційно-термічний аналіз синтезованих фосфатних систем здійснювали за допомогою квазі-ізотермічної програмованої термодесорбції за допомогою дериватографа Q-1500D. Дослідження проводили в платинових тиглях з

використанням комбінованої хромель-алюмелевої термопари. Еталоном слугував прожарений оксид алюмінію, в якості реперних речовин використовували  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Маса зразків знаходилась в межах 220-250 мг. Швидкість нагрівання та охолодження задавали автоматично, вона становила 10 град/хв. Нагрівання зразків здійснювали до температури 1273 К. Аналізи та оформлення їх результатів здійснювали згідно з рекомендаціями [13, 14].

### Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані свідчать, що всі 7 синтезованих складних

**Таблиця 1.** Назва та склад одержаних складних хром-нікельфосфатних 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% $\text{CrPO}_4 \times 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Згідно одержаних даних рентгено-фазового аналізу, всі бінарні системи К-1–К-7, виготовлені на основі фосфатів хрому та нікелю, прожарені при 110°C, в залежності від складу, характеризуються рентгено-аморфним станом твердої фази. Це підтверджується виникненням розмитих або слабої інтенсивності ліній дифрактограм. Водночас, каталізatori, прожарені при 700°C відрізняються від вихідних фаз.

Одержані дані свідчать, що в умовах синтезу Cr–Ni - фосфатних систем К-1 – К-7, як і прогнозувалось, послідовно були одержані каталізatori різного складу. При цьому повітряно-сухі каталізatori К-3 – К-7 з відповідним зменшенням або збільшенням вмісту, крім кристалогідратної солі  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , містять ще й різні кількості амонійної солі  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Це означає, що після одержання осаду і висушування зразків при 110°C на першій фазі синтезу утворюються амонійні солі різного складу і в різних кількостях.

бінарних каталітичних систем типу  $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , є твердими фазами. Встановлено, що умови синтезу складних фосфатних каталізаторів суттєво впливають на формування їх структури та фізико-хімічні властивості. При цьому вміст названих фосфатів в складі каталізатора та температура термообробки викликають навіть зміну забарвлення кожного зразка каталітичної системи.

Позначення та склад серії складних каталітичних систем типу  $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  приведені в табл. 1.

Під час поступової термічної обробки в процесі прожарювання відбувається розклад амонійфосфатів, а при кінцевій температурі утворюються суміші ортофосфатів хрому і нікелю відповідного складу (табл. 1). Проте навіть при 700°C синтезовані каталітичні системи характеризуються низькою впорядкованістю кристалічної структури, що свідчить про утворення дійсно нових структурних форм фосфатів, суттєво відрізняючись від вихідних індивідуальних кристалічних фаз.

Згідно даних проведеного диференційно-термічного аналізу синтезованих зразків каталізаторів можна зазначити, що, в загальному, для одержаних фосфатів адсорбована вода виділяється, переважно до 110°C. Подальше підвищення температури призводить до поступового виділення кристалізаційної води зі структури каталізатора. Водночас розклад кристалогідратної структури твердих фаз і виділення хімічно зв'язаної води відбувається в інтервалі температур від 500°C до 700°C. При температурі 700°C і вище практично всі

синтезовані зразки фосфатів існують у вигляді безводних солей, що підтверджують і дані рентгенофазового та ІЧ-спектроскопічного методів аналізу.

Результати диференційно-термічного аналізу синтезованих індивідуальних фосфа-

тів свідчать, що на термограмі фосфату хрому спостерігаються два чітко виражені ендоефекти (при 128°C і 250°C) та один екзоефект при 598°C (рис. 1), а на його поверхні можна припустити існування значної кількості адсорбованої води.

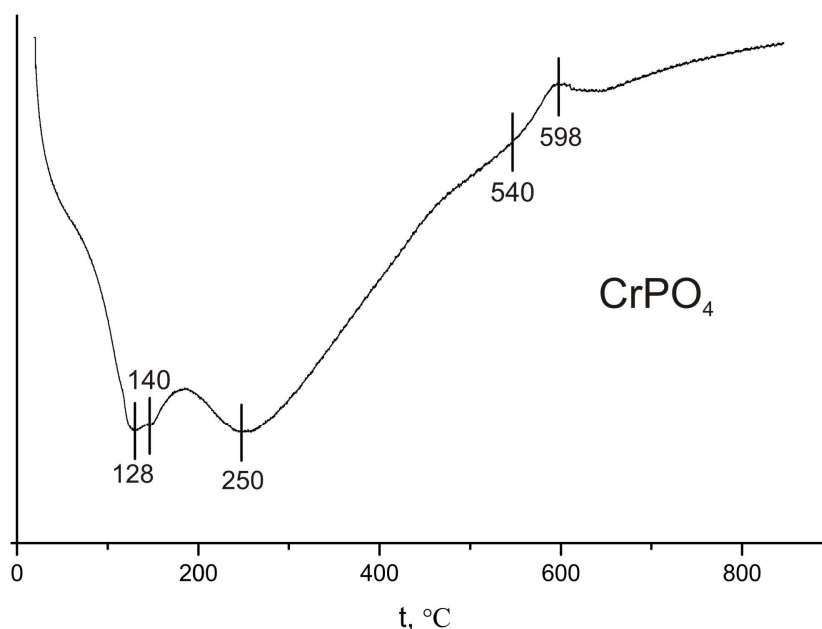


Рис. 1. Термограма хромфосфатного каталізатора  $\text{CrPO}_4$ .

Відповідно на термограмі ортофосфату нікелю (рис. 2) адсорбційна вода з досліджуваного зразка практично повністю виділяється до 110°C. Подальше нагрівання зумовлює виникнення на термограмі даного каталізатору чотирьох ендоефектів, два з яких (при 202°C і 268°C) чітко виражені, а також одного екзоефекту при 791°C.

Термохімічним перетворенням каталізаторів відповідає навіть зміна забарвлення зразків на різних стадіях дегідратації. Зокрема, вихідна тверда фаза фосфату нікелю  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  світло-зеленого кольору, а після виділення з її структури шести молекул води (ендоефекти при 202°C і 268°C, рис. 2) – темно-жовтого кольору. При подальшому прожарюванні даного фосфату до 700°C колір продукту дегідратації змінюється на лимонно-жовтий.

Проте аналіз експериментальних даних диференційно-термічного аналізу синтезованих складних каталітичних систем типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  підтвердив, що всі синтезовані зразки (К-1 – К-7) мають криві ДТА, які дещо відрізняються не тільки між

собой, але й порівняно з індивідуальними фосфатами хрому та нікелю. Узагальнюючі результати ДТА для одержаних складних каталітичних систем приведені на рис. 3.

Вони свідчать, що для синтезованих бінарних систем К-1 – К-7 характерні різні форми води, які входять до складу каталізаторів. Зокрема, це адсорбована, структурна, кристалізаційна, конституційна та інші форми води. Виділення ж їх зі структури фосфатів супроводжується різними наслідками та відповідними ендоефектами. При цьому кінетика термодесорбції води з поверхні та з об'єму внутрішніх пор, як і для інших досліджених складних фосфатних систем [3, 20], залежить від характеру взаємодії між молекулами в адсорбційних шарах і молекулами води на поверхні. Слід зазначити, що при виділенні адсорбованої води з синтезованих хром-нікельфосфатних систем, зміна виду аніону не спостерігається. Водночас вилучення кристалізаційної, а особливо конституційної води, супроводжується суттєвими наслідками: розривом хімічних зв'язків,

інтенсивною дифузією парів води з ґратки та перебудовою фосфатного аніону. Також на основі аналізу термограм було виявлено амонійфосфатні сполуки. Вони утворились на першому етапі синтезу в процесі осадження даних фосфатів аміаком. Тому піки

ендоефектів в області температур 180-460°C можуть відповідати водночас як виділенню різних форм води, так і термічному розкладу амонійфосфатних сполук із виділенням аміаку.

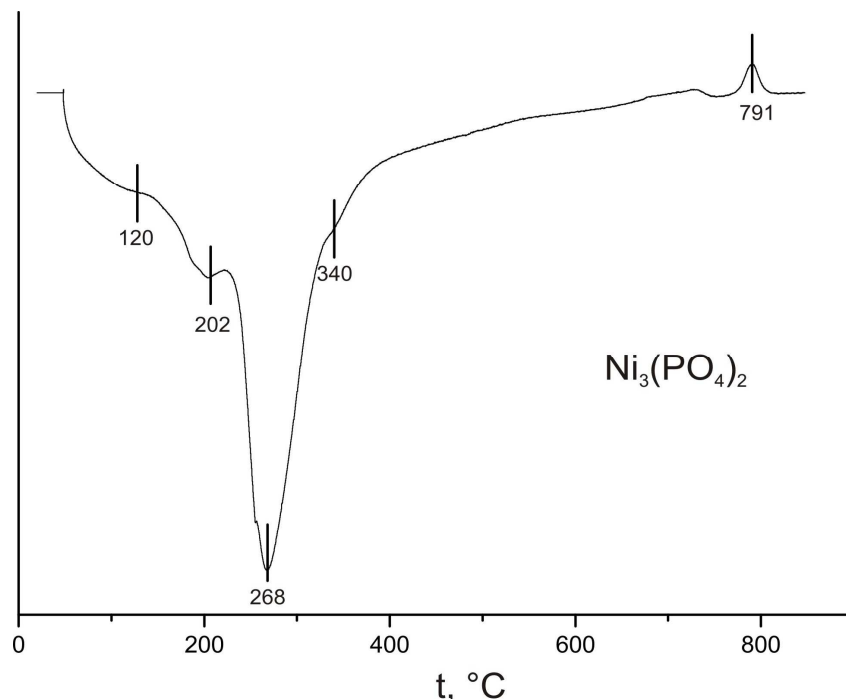


Рис. 2. Термограма нікельфосфатного каталізатора  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Можна припустити, що ендоефекти на кривих ДТА складних фосфатних систем в області 145°C-160°C відповідають десорбції конденсованої на поверхні води, а ендоефекти в області від 253°C до 325°C відповідають розкладу  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і виділенню води із мезопор (рис. 3).

Зокрема, каталізатор К-1 за своїм складом найближчий до вихідного кристалогідрату хром (III) ортофосфату, що дозволяє очікувати на значну схожість у термічній поведінці цих двох зразків.

К-1 на термограмі нагрівання має три ефекти: один ендотермічний значної площі з чітко вираженим мінімумом при 152°C та другий – з слабо вираженим при 280°C, а також єдиний екзотермічний ефект – при 855°C, невеликий за розміром.

Перший із ефектів відповідає початку втрати кристалізаційної води та руйнуванню структури базового гідрату  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Після завершення цього процесу (приблизно при 280°C) продукти часткової дегідратації

перебувають у рентгеноаморфному стані. Однак, згідно з [21] при більш високо-селективних дослідженнях методом електронографії в такому зразку вже спостерігається деяка кристалічність, яку через нижчу чутливість не дозволяє виявити метод РФА. При цьому близько 90% зв'язаної води переходить у газову фазу до 400°C. Як підтверджують дані [21], повна дегідратація відбувається до температури 920°C, але без видимих на кривій ДТА термічних ефектів. Таким чином для синтезованого нами зразка складної хром-нікельфосфатної системи К-1 екзоефект при 855°C може відповідати частковій кристалізації безводного  $\text{CrPO}_4$  та його переходу в низькотемпературну  $\beta$ -модифікацію. Водночас на основі тензометричних досліджень авторами [21], зроблено припущення, що в процесі дегідратації  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не утворюються стабільні нижчі три-, ди- та моногідрати базового фосфату, а існування мета-

стабільних гідратів можна розглядати як результат імпедансу в рентгеноаморфних продуктах внаслідок вилучення води із частково дегідратованих зразків. У випадку каталізатора К-1 внесок додаткової нікельвміщуючої складової повинен бути мінімальним, без видимих особливостей на

кривій нагрівання. Це пояснюється незначною присутністю нікель (II) ортофосфату в зразку К-1, але завдяки саме його наявності даний каталізатор може проявляти вищу промотуючу дію в процесах окиснення нижчих вуглеводнів.

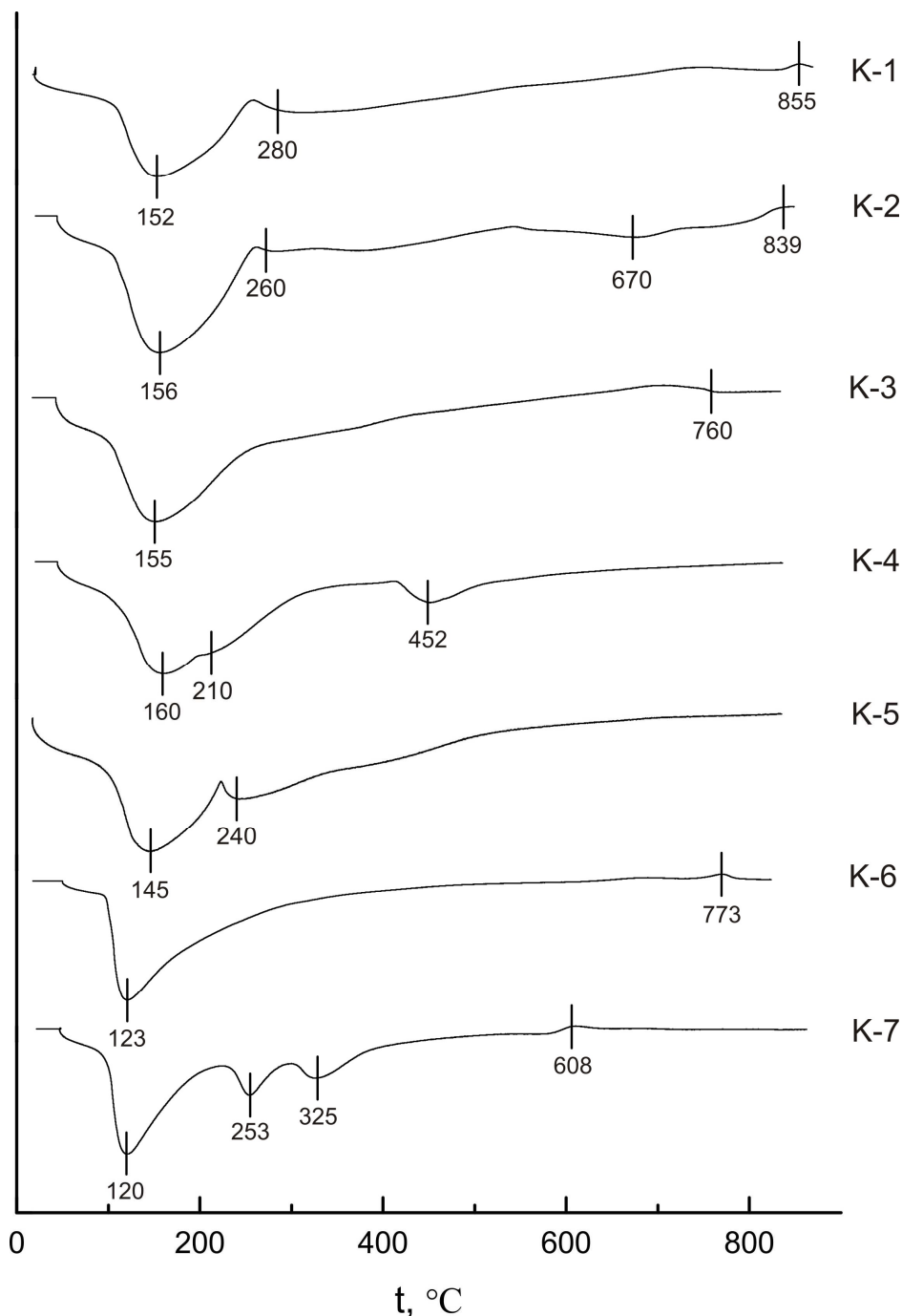


Рис. 3. Термограми складної хромнікельфосфатної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Каталізатори К-2 і К-3 мають значну схожість у термограмах до зразка К-1. Вони

також характеризуються одним суттєвим і вираженим за розміром ендоефектом при

температурах 155°C–156°C. Для К-2 також спостерігається незначний екзоефект при 839°C, якого вже немає у каталізатора К-3.

Подальше збільшення вмісту нікелю в складі зразка К-4 дещо підвищує температуру ендоефекту до 160°C та супроводжується появою нового ендоефекту при 452°C, який відсутній в інших зразках дослідженої серії каталізаторів. Можна припустити, що цей ефект обумовлений завершенням вилучення значної кількості кристалізаційної води, що характерно для обох початкових кристалогідратів  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Каталізатор К-5 не має жодного екзотермічного ефекту в дослідженому температурному інтервалі, а єдиний чіткий ендоефект при 145°C є проміжковим за значенням температури до аналогічних ефектів сусідніх каталізаторів К-4 і К-5 (відповідно 160°C і 123°C). Очевидно, цей ефект відповідає спільному початку дегідратації обох вихідних кристалогідратів  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

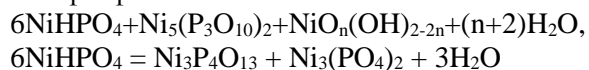
Каталізатор К-6 характеризується двома тепловими ефектами: одним великим ендотермічним з мінімумом при 123 °C та єдиним незначним екзотермічним – при 773°C. Перший з них можна віднести до сумарної втрати більшої частини кристалізаційної води як  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , так і  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Другий ефект відповідає частковій кристалізації зневоднених ортофосфатів. Скоріше за все, більша частина з них належить до переважаючого в даному зразку  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Каталізатор К-7 (0,5%  $\text{CrPO}_4$  × 99,5%  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) за своїм складом найбільше споріднений до вихідного індивідуального фосфату нікелю  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Тому це обумовлює його значну подібність щодо фізико-хімічних перетворень цих аквамішуючих фосфатів в процесі їх термообробки. Як свідчить рис. 3, перший ендотермічний ефект розпочинається при температурі, близькій до 100°C з мінімумом при 120°C. Наступні два ендотермічні ефекти на кривій ДТА характеризуються вираженими мінімумами при 253°C та 325°C відповідно. Другий із наведених ефектів, який відповідає температурі 253°C, супроводжується подальшою втратою кристалізаційної води, а також утворенням

поряд із ортофосфатом нікелю й незначних кількостей його пірофосфату, що узгоджується з [22]. Обидва безводні продукти рентгеноаморфні, практично без зародків кристалічних фаз.

Звертає на себе увагу подібність процесів дегідратації даного зразка (К-7) із аналогічними перетвореннями індивідуального кобальтвмісного аналога  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , який при температурах 105°C–110°C повністю втрачає вільну воду, а більша частина зв'язаної відщеплюється при 230°C–240°C. Тільки прожарювання при 700°C і вище дозволяє одержувати абсолютно дегідратований продукт [20, 23].

Ендотермічні ефекти синтезованої складної каталітичної серії закінчуються в інтервалі температур 380–452°C. При цьому октагідрат нікель (II) фосфат втрачає більшу частину кристалізаційної води – близько 7 молекул на одну формульну одиницю вихідного кристалогідрату. Це підтверджують і дані [22], які свідчать, що близько 80% продукту переходить у моногідрат  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а решта 20% – у складну суміш складу  $0,5\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NiHPO}_4)_{1-x}(\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5x}$   $0,5\text{NiO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  (де індекси  $x$  та  $n$  змінюються в межах від 0 до 1). При 420°C в продукті зневоднення з'являються три- та тетраполіфосфати:



Саме при даній температурі 420°C у продукті, в умовах термографування, спостерігається максимальний вміст пірофосфату (близько 5,7 %) та поліфосфатів (сумарно 0,8 %) [2]. При температурі 608°C спостерігається єдиний, але незначний за величиною екзоефект, що відповідає частковій кристалізації зневодненого  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Подальше нагрівання зразка до 780°C призводить до збільшення кількості ортофосфату нікелю та суттєвого зниження кількостей піро- та поліфосфатів. При цій же температурі, без видимих змін на термограмі, каталізатор втрачає останню молекулу води в структурі кристалогідрату і стає повністю безводним.

Таким чином процес втрати каталізатором К-7 семи молекул води є тристадійним та супроводжується трьома ендоефектами (при 120°C, 253°C і 325°C).

Перехід у газову фазу останньої восьмої молекули води відбувається з незначними енергетичними перетвореннями, які слабо фіксуються на термограмі. При цьому площа ефектів або їх тепловміст зменшуються по мірі зростання температури. Таким чином одержані дані свідчать, що найбільша кількість молекул води із поглинанням максимальної енергії переходить у газову фазу при нижчій із наведених температур (при 120°C). При дегідратації даного каталізатора внесок гідрату  $\text{CrPO}_4$  буде незначним, що обумовлено його малим вмістом в структурі даного складного каталізатора. Водночас його присутність у складі зразка певною мірою знижує температури термічних ефектів каталізатора К-7, порівняно з індивідуальним кристалогідратом  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Отже, суттєва відмінність кривих ДТА для зразків К-4 – К-7, а особливо систем К-6 і К-7, на термограмах яких чітко проявляються по один екзоэффект в області 608-773°C, дають змогу прогнозувати особливі фізико-хімічні та каталітичні властивості даних зразків у синтезованій серії складних каталітичних систем. Присутність зазначеного екзоэффекту можна пояснити утворенням кристалічної фази, яка відсутня у всіх інших зразках. Таким чином подальше прожарювання всіх зразків при температурах вище 700°C всі синтезовані складні каталітичні фосфатні системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  існують вже у вигляді безводних солей. Це підтверджують і результати ІЧ-спектроскопічного аналізу.

Таким чином одержані результати добре узгоджуються з [24, 25] та свідчать, що, як і прогнозувалось, при зміні складу хром-нікель-фосфатної системи вдалося одержати каталізатори, на поверхні яких утворилися певні хімічні структури, які можуть утворювати відповідні оптимальні поверхневі комплекси та виявляти особливі каталітичні властивості в процесах парціального окиснення н-алканів в цінні продукти.

### Список використаних джерел

1. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 151–152.

2. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления н-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. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1999, 17(5), 403–406.

5. 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 окисних системах імпульсним методом. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 60–64.

6. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Дослідження впливу висоти шару каталізатора на кінетику парціального окиснення етану на деяких складних каталітичних системах. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 64–67.

7. 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 н-алканів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 58–62.

8. 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. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 2(34), 75–79.

9. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: *Гос. изд-во физ.-мат. литературы*. 1961, С. 860.

10. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 2. М.: *Недра*, 1966. С. 362.

11. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: *Металлургия*, 1975. С. 247.

12. 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.

13. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: *Наука*, 1969. С. 395.

14. 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.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
16. Накамото К. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
17. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. С.209.
18. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 35.
19. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка, 1977. С. 173.
20. Голуб Н.П., Голуб Е.О., Баренблат І.О., Гомонай В.І., Секереш К.Ю. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39), 83–88.
21. Яглов В.Н., Волков А.И., Новиков Г.И. Термическое разложение кристаллогидрата  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Журн. неорган. химии*. 1977, 22, 37–40.
22. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. Термическая дегидратация  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Доклады Академии наук СССР*. 1969, 184(2), 391–394.
23. Сычев М.М., Комлев В.Г. Твердение железо-, кобальт- и никель-фосфатных цементов. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1971, 7(9), 1612–1615.
24. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
25. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $\text{C}_1\text{-C}_4$  вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.

Стаття надійшла до редакції: 23.11.2018.

## DIFFERENTIAL AND THERMAL ANALYSIS OF COMPLEX CATALYTIC SYSTEM OF TYPE $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

**Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonay V.I.**

Individual phosphates of cobalt and nickel and seven new complex oxide catalytic systems based on chromium phosphate were synthesized by modifying it with ions of  $\text{Ni}^{2+}$  type  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  with different content of both phosphates having acidic surface properties. The modern methods of analysis have studied the composition, structure and some physical and chemical parameters of all synthesized samples. The influence of the synthesis conditions on the nature of the formation of their structure and the corresponding physico-chemical and catalytic properties was studied with the help of differential-thermal analysis. It is established that for synthesized binary samples, various forms of water that are part of their composition are characteristic: adsorbed, structural, crystallization, constitutional, etc. Allocating them from the structure of catalysts in the process of heat treatment is accompanied by various effects and corresponding endo-effects. In this case, the kinetics of water thermosorption from the surface and from the volume of internal pores depends on the nature of the interaction between the molecules in the adsorption layers and water molecules on the surface. In the allocation of adsorbed water from phosphate catalysts, the change in the type of anion is not observed. However, the elimination of crystallization, and especially constitutional water, is accompanied by a rupture of chemical bonds, intense diffusion of water vapor from the lattice and rearrangement of phosphate anion. All synthesized phosphates have different curves of DTA, which are different from individual phosphates of chromium and nickel, and with each other. After calcining at  $700^\circ\text{C}$  and at higher temperatures, all synthesized complex catalytic phosphate systems exist in the form of anhydrous salts, which is confirmed by the data of X-ray diffraction, IR spectroscopic and chemical analyzes. Thus, the results obtained are in good agreement with [24, 25] and show that, as it was predicted, when changing the composition of the chromium-nickel-phosphate system, it was possible to obtain catalysts, on the surface of which formed certain chemical structures that could form the corresponding optimal surface complexes and detect special catalytic properties in the processes of partial oxidation of n-alkanes in valuable products.

**Keywords:** catalysis, catalyst, heterogeneous oxidation, partial oxidation of n-alkanes,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -hydrocarbons.