

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Глебена Г.Ф., студ.; Галушкой Й.В., студ.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.;  
Баренблат І.О., к.х.н., доц.

## ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОЇ МАНГАН-НІКЕЛЬФОСФАТНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇЇ ДЕЯКИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

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

На сьогодні важливим напрямком промислового каталізу є одержання цінного продукту хімічної промисловості – етилену. Це потребує ефективних каталізаторів даного процесу. Тому створення нових активних каталізаторів для виробництва етилену є важливим завданням сучасної фізичної хімії, а одержання активних та недорогих каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями й надалі залишається надзвичайно актуальною проблемою.

Встановлено, що для процесу парціального окиснення n-алканів в олефіни особливо важливу і необхідну роль серед каталітичних параметрів гетерогенних каталізаторів відіграють величина кислотності їх поверхні, а також природа та сила активних поверхневих центрів самого каталізатора [1-7].

Проте в процесі синтезу складних оксидних каталізаторів на природу та формування активних центрів на їх поверхні впливають різні фактори, важливим серед яких є температура. Також в процесі каталітичної реакції каталізатори піддаються нагріванню при різних температурах. Тому доцільним є дослідження зміни як структурних, так і хімічних властивостей поверхні, що сприяє детальному і більш ґрунтовному виявленню механізму процесів, які перебігають на поверхні каталізатора в процесі нагрівання [8, 9].

Водночас внаслідок особливої хімічної спорідненості  $P_2O_5$  до води більшість фосфатних каталізаторів при кімнатній температурі містять різні форми води. Процес зневоднення призводить до різних

наслідків, зокрема, й процесу перебудови власної кристалічної ґратки під час нагрівання [10, 11]. Саме використання рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектроскопічного методів аналізу дає змогу добре прослідкувати ці явища.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові кислотні складні оксидні манган-нікельфосфатні каталітичні системи на основі фосфату мангану шляхом модифікації його йонами нікелю  $Ni^{2+}$  та дослідити їх деякі фізико-хімічні властивості для одержання активного, високо-селективного і дешевого каталізатора перетворення етану в етилен.

### Методика експерименту

Індивідуальні фосфати:  $Mn_2P_2O_7$  та  $Ni_3(PO_4)_2$  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, 5]. 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  $xMn_2P_2O_7 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ .

Після відмивання й висушування на повітрі при кімнатній температурі одержані прості та складні фосфати додатково прожарювали при різних температурах (в інтервалі від 383 K до 973 K) 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 [12-21].

Рентгенофазовий аналіз одержаних твердих фаз здійснювали методом порошкової дифрактографії. Інтенсивність рефлексів оцінювали за 100-бальною шкалою. Ідентифікацію одержаних величин міжплощинних відстаней та інтенсивностей рефлексів проводили з використанням таблиць та довідкової літератури [12-14]. Для розрахунку параметрів елементарної ґратки сполук використовували програмний пакет XTLISM [15].

Вимірювання величини питомої поверхні, кислотності зразків та розподілу активних центрів здійснювали при відповідних температурах прожарювання (через кожні 100°C).

Величину питомої поверхні зразків визначали низькотемпературною адсорбцією азоту методом БЕТ. Сумарну кислотність поверхні каталізаторів (бренстедівську та льюїсівську) визначали методом Джонсона [21] 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.

Встановлено, що як і прогнозувалось, умови синтезу складних манган-нікель-фосфатних каталітичних систем суттєво впливають на їх фізико-хімічні властивості. При цьому вміст названих фосфатів та температура їх термообробки обумовлюють навіть відповідне власне забарвлення кожного зразка. Зокрема, забарвлення повітряно-сухих зразків манган-нікель-фосфатної каталітичної системи в залежності від вмісту зазначених фосфатів в їх структурі змінюється від світло-коричневого до світло-зеленого.

Результати фізико-хімічного аналізу одержаних каталізаторів засвідчили, що на початковій стадії синтезу повітряно-сухі

індивідуальні фосфати мангану і нікелю та складні системи на їх основі є кристалогідратами.

Зокрема, кристалічна будова елементарної комірки для одержаного повітряно-сухого кристалогідрату ортофосфату мангану приведена на рис. 1, а відповідна дифрактограма на рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу та значення міжатомних відстаней у структурі даної сполуки свідчать, що зазначений кристалогідрат  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$  кристалізується у моноклінній сингонії з просторовою групою  $P2_1/c$ . Параметри кристалічної ґратки становлять:  $a=8,528(4)$  Å;  $b=13,166(5)$  Å;  $c=11,812(4)$  Å; відповідні кути:  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=110,1(0)^\circ$ . Число формульних одиниць  $Z=4$ ; об'єм елементарної комірки  $1245,9$  Å<sup>3</sup>; рентгенівська густина  $d=2,54 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> (рис. 1). Одержані дані повністю узгоджуються з [22].

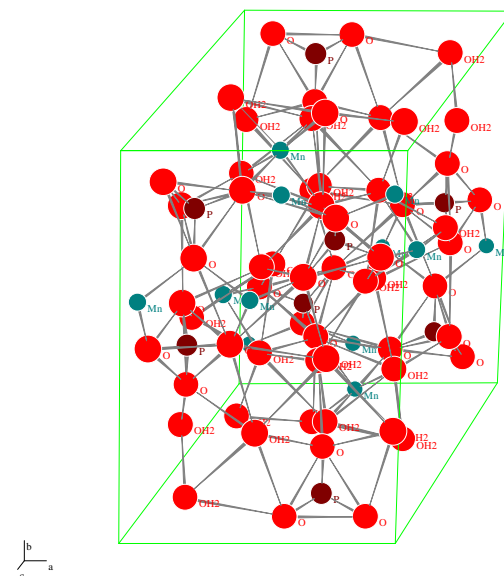


Рис. 1. Кристалічна будова елементарної комірки сполуки  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ .

В процесі термічної обробки синтезованих повітряно-сухих простих ортофосфатів мангану та нікелю і складних манган-нікель-фосфатних каталітичних систем відбувається поступова дегідратація зразків з відщепленням різної кількості молекул води зі структури кристалогідратів, а також при високих температурах спостерігається перебудова фосфатного аніону для ортофосфату мангану в його пірофосфат [23-25].



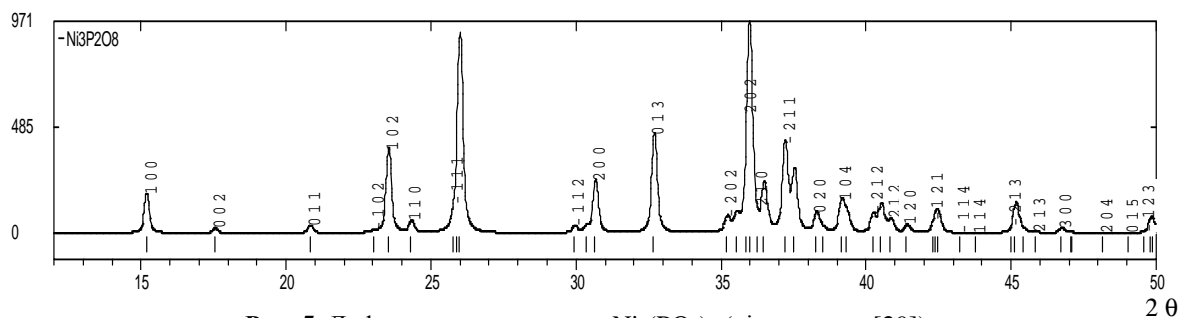


Рис. 5. Дифрактограма сполуки  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (літературна [29]).

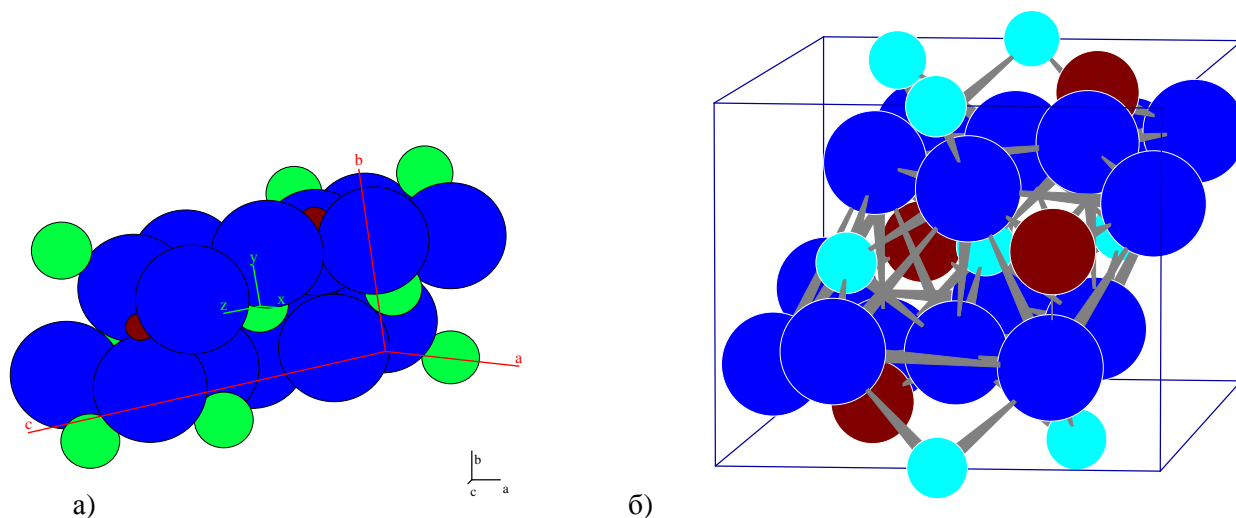


Рис. 6. Кристалічна будова елементарної комірки (а) та схема хімічних зв'язків (б) сполуки  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (● – Ni, ● – P, ● – O).

Після термічної обробки при  $T=973\text{ K}$  (рис. 7), синтезований фосфат нікелю теж відповідає формулі  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , кристалізується в моноклінній сингонії та просторовій групі  $P2_1/c$ , при цьому параметри кристалічної ґратки становлять:  $a=5,825(1)\text{ \AA}$ ;  $b=4,717(2)\text{ \AA}$ ;  $c=10,103(2)\text{ \AA}$ , а кут  $\beta=91,25(2)$ . Водночас

дифрактограма твердої фази після термообробки при кінцевій температурі ( $T=973\text{ K}$ ) відрізняється від вихідної аморфної суміші, що підтверджує про утворення нової кристалічної форми –  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

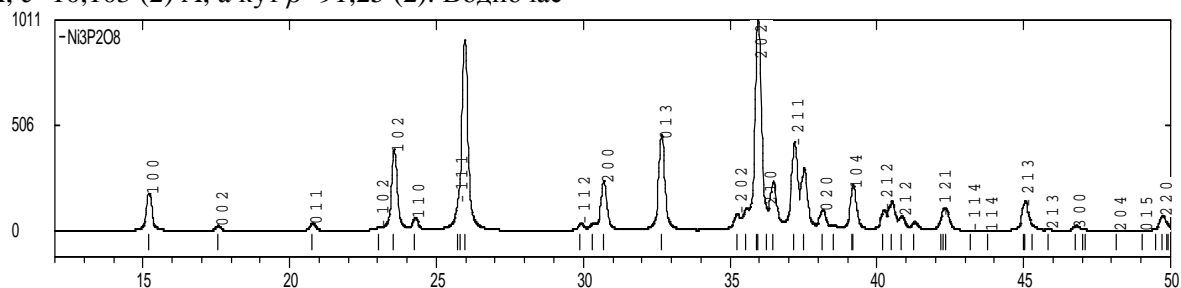


Рис. 7. Дифрактограма сполуки  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (прожареного при  $T=973\text{ K}$ ) (експериментальна).

Синтезовані складні повітряно-сухі системи на основі фосфатів мангану і нікелю (К-1 – К-7), як засвідчили результати рентгенофазового аналізу, 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 фосфату та пірофосфату мангану і  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Аналіз міжплосинних відстаней і відносних інтенсивностей відповідних дифракційних ліній дав можливість встановити їх фазовий склад.

Експериментальні дифрактограми повітряно-сухих зразків складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи (К-1 – К-7) (рис. 8) підтверджують, що їх склад характеризується складним набором рефлексів, які можна віднести до гідратів ортофосфатів нікелю (II) й мангану (II). Деяка частина характеристичних ліній належить до

амонійвмісних фосфатів металів, які могли утворитись в результаті проміжкових стадій перетворень. Про це свідчить набір рефлексів, які в результаті індексування та порівняння з літературними даними [29-38] можна віднести до названих фаз. Це означає, що для даної системи на першій фазі виготовлення (після одержання осаду і висушування зразків при 383 К) частково утворюються амонійні солі обох металів різного складу і в різних кількостях, як це спостерігалось і для повітряно-сухих зразків кобальт-нікельфосфатної системи [39].

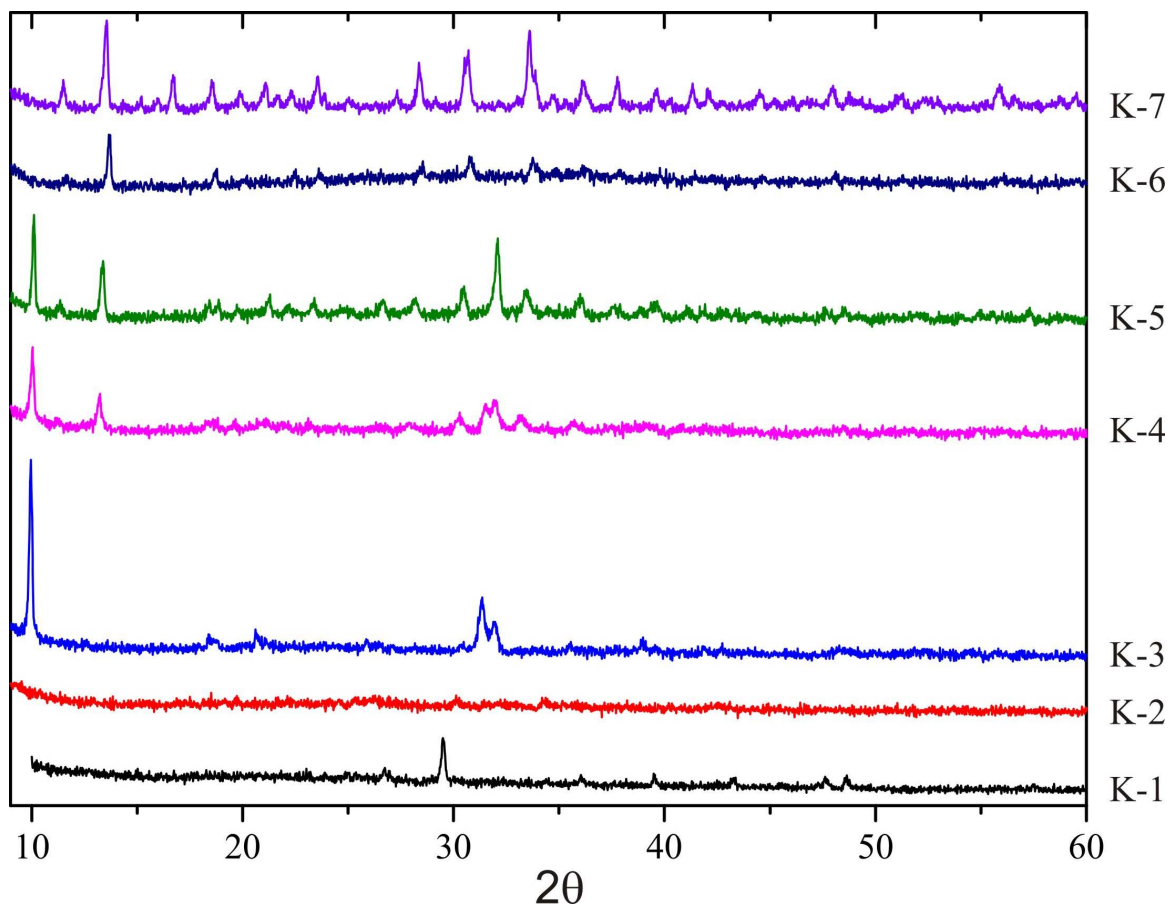


Рис. 8. Дифрактограми повітряно-сухих зразків складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи (К-1 – К-7).

Дифрактограми твердих фаз синтезованих складних манган-нікельфосфатних каталітичних систем (К-1 – К-7) після

термообробки при кінцевій температурі (при  $T=973\text{ K}$ ) теж відрізняються від вихідних повітряно-сухих зразків (рис. 9).

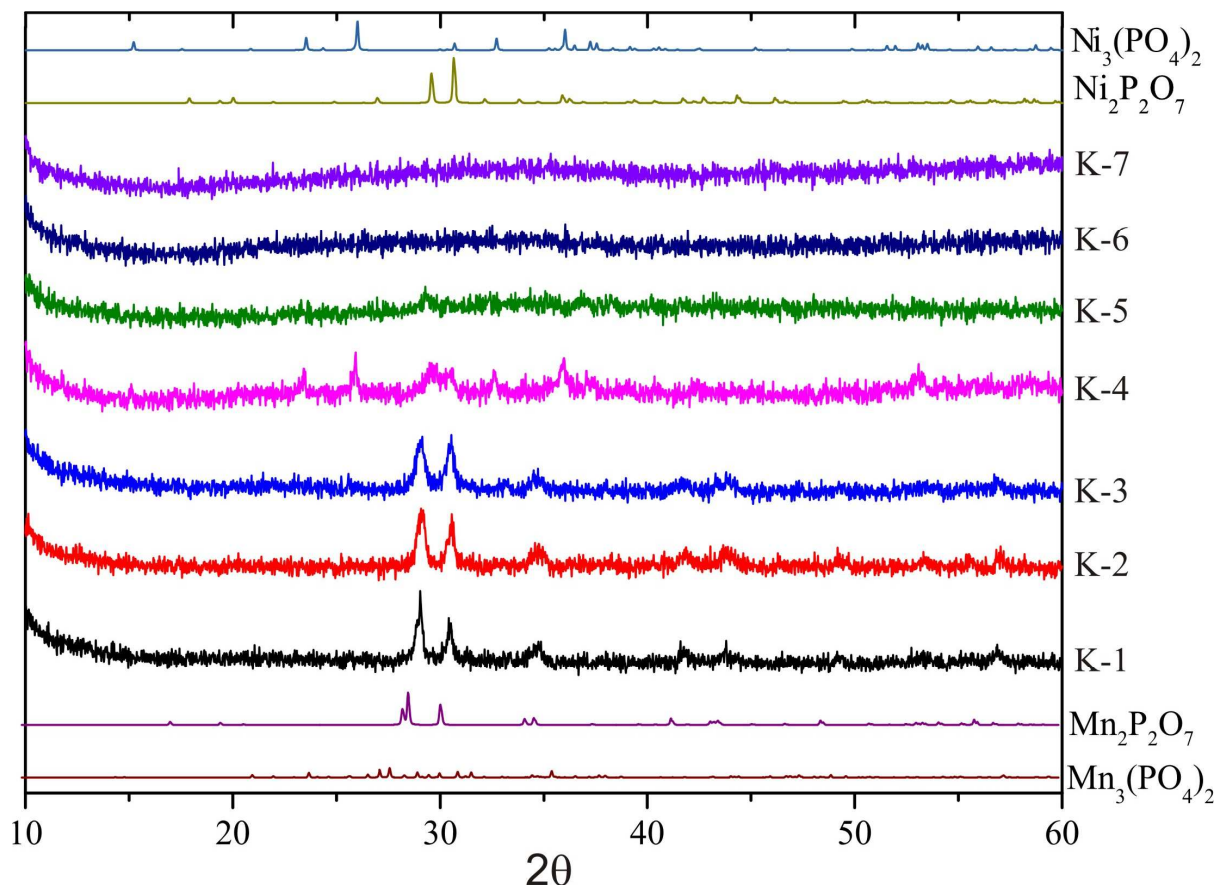


Рис. 9. Дифрактограми зразків складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи (K-1 – K-7), прожарених при 973 K.

Навіть при кінцевій температурі прожарювання положення та інтенсивність деяких кристалічних піків не співпадає, порівняно з вихідними індивідуальними фосфатами. Це свідчить про утворення дійсно нових кристалічних форм фосфатів, що супроводжується як збільшенням загальної кількості утворених кристалів, так і самих їх розмірів. Експериментальні дані підтверджують, що, як і у випадку термічної обробки індивідуальних ортофосфатів мангану та нікелю, для складних систем відбувається поступова дегідратація кристалогідратів з відщепленням різної кількості молекул води зі структури зразків, розклад амонійфосфатів мангану та нікелю з виділенням аміаку. Для даних систем теж відбувається перебудова ортофосфатного аніону в пірофосфат мангану при високих температурах.

Таким чином, на основі порівняння одержаних даних РФА з літературними [22-28] та результатами ДТА, ІЧ-спектроскопії визначено склад синтезованих систем в

дослідженому інтервалі температур 383 K – 973 K. В результаті встановлено, що в процесі нагрівання зразків складної манган-нікель-фосфатної каталітичної системи після дегідратації в області середніх температур спочатку утворюються суміші ортофосфатів мангану  $Mn_3(PO_4)_2$  і нікелю  $Ni_3(PO_4)_2$ . Проте при наближенні до кінцевої температури термообробки ( $T=973\text{ K}$ )  $Mn_3(PO_4)_2$  поступово перетворюється на пірофосфат  $Mn_2P_2O_7$ , утворюючи разом з ортофосфатом нікелю  $Ni_3(PO_4)_2$  їх суміші різного складу. Це добре узгоджується з [36-38].

Водночас при кінцевій температурі 973 K для каталізаторів K-1, K-2 і K-3 характерна одна система рефлексів, що належать до моноклінної фази  $Mn_2P_2O_7$ . Зразок K-4 містить дві системи рефлексів, які відповідають фазам  $Mn_2P_2O_7$  та  $Ni_3(PO_4)_2$ . Таким чином результати РФА засвідчили, що зразки K-1, K-2 і K-3 є граничними твердими розчинами, що утворились на основі  $Mn_2P_2O_7$ . Каталізатори K-5, K-6 і K-7 перебувають у аморфному стані. Всі зразки є



дрібнозернистими, що зумовлює низькі відносні інтенсивності рефлексів та високі значення ліній фону.

Отже, в процесі синтезу на початковому етапі після висушування на повітрі та внаслідок прожарювання при низьких температурах спочатку утворюються складні каталітичні системи типу  $x\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , які складаються з ортофосфатів мангану і нікелю, а при досягненні високих температур – з пірофосфату мангану та ортофосфату нікелю відповідного складу. Утворення інших хімічних сполук не зафіксовано. На завершальному етапі синтезу в процесі термообробки до 973 K одержана складна кислотна манганвміщуюча каталітична система типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , яка вже є

сумішшю пірофосфату мангану та ортофосфату нікелю (К-1 – К-7). Проте властивості утворених сумішей не є адитивними, оскільки ряд фізико-хімічних параметрів, питома поверхня та поверхнева кислотність одержаних систем значно відрізняються від аналогічних характеристик для індивідуальних фосфатів мангану і нікелю. Очевидно, що в структурі і поверхневому шарі має місце взаємний вплив зазначених форм фосфатів мангану і нікелю один на одного.

Позначення та кінцевий склад одержаної серії складних манган-нікельфосфатних каталітичних систем (після прожарювання при кінцевій температурі  $T=973\text{ K}$ ) приведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Назва та склад одержаних складних манган-нікельфосфатних каталітичних систем типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

№ п/п	Зразок	Склад каталізатору, мас. %
1	К - 1	99,5% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	75,0% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 25,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	50,0% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	25,0% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 75,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	1,0% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 99,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	0,5% $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Аналіз експериментальних даних диференційно-термічного аналізу теж засвідчив, що всі синтезовані складні оксидні манганвміщуючі каталітичні системи, промотовані йонами нікелю  $\text{Ni}^{2+}$ , мають криві ДТА, які відрізняються, порівняно з індивідуальними вихідними фосфатами мангану 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  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  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. Водночас всі зразки володіють більш розвинутою поверхнею та вищою кислотністю, порівняно з вихідними простими фосфатами.

Таким чином узагальнюючий аналіз результатів фізико-хімічного аналізу підтверджує, що особливостями одержаних складних каталітичних систем типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , як і прогнозувалось, є наявність всіх необхідних параметрів: великої термічної та хімічної стійкості, розвинутої питомої поверхні, оптимальної кислотності, активних центрів на поверхні.

Це дає змогу використати одержані нові складні модифіковані кислотні манган-нікельфосфатні системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в каталітичних процесах в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення вуглеводнів в цінні продукти, зокрема, й етану в етилен [1-7, 39-46].

#### 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 катализаторах: 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 катализаторах. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. 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 катализаторів на їх каталітичні властивості в реакції парціального окиснення n-алканів *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. 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. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 151–152.
9. Кочубей Д.И. Использование комплекса методов для исследования высокодисперсных катализаторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 193–194.
10. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Фактори, що впливають на утворення кисневмісних сполук при окисненні C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 76–80.
11. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Механізм каталітичного окиснення C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 84–88.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Уманского Я. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. 1961. С. 860.
13. Диллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2. М.: Недра, 1966. С. 362.
14. Небола И.И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: *Металлургия*, 1975. С. 247.
15. 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.
16. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.
17. 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.
18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
19. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
20. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. К.: Техника, 1964. С. 35.
21. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир. 1973. С. 125.
22. Zanazzi P.F., Leavens P.B., White J.S. Crystal structure of switzerite, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> and its relationship to metaswitzerite, Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. *American Mineralogist*. 1986, 71, 1224–1228.
23. Neeraj S., Noy M.L., Cheetham A.K. Structure and magnetic properties of a three-dimensional framework manganese(II) phosphate, (NH<sub>4</sub>)(Mn<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). *Solid State Sciences*. 2002, 4, 397–404.
24. Chippindale A.M., Gaslain F.O.M., Bond A.D., Powell A.V. Synthesis and characterisation of a new layered ammonium manganese(II) diphosphate (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, 13, 1950–1955.
25. Lightfoot P., Cheetham A.K., Sleight A.W. Structure of MnPO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O) by synchrotron X-ray powder diffraction. *Inorganic Chemistry*. 1987, 26, 3544–3547.
26. Stefanidis T., Nord A.G. Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate, Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Acta Crystallographica C*. 1984, 40, 1995–1999.
27. Варганов А.А., Секушова Х.З., Мехтиев К.М., Алхазов Т.Г. Синтез и термические превращения гексагидрата ортофосфата марганца. *Журн. неорг. химии*. 1978, 23(3), 616–620.
28. Calvo C. Structure of nickel orthophosphate / Crispin Calvo, Romolo Faggiani. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1516–1520.
29. Masse R., Guitel J.C., Durif A. Structure cristalline d'une nouvelle variante de pyrophosphate de nickel Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1979, 14, 337–341.
30. Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Rojo J.M., Bazan B., Arriortua M.I., Rojo T. Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, 178, 2626–2634.



31. Jin Shouwen, Wang Daqi, Gao Xinjun, Wen Xianhong, Zhou Jianzhong Poly [octaquadri-mu-phosphato-trinickel(II)]. *Acta Crystallographica E. Structure Reports Online*. 2008, 64(1), m259.
32. Essehli R., Lachkar M., Svoboda I., Fuess H., El Bali B.  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ . *Acta Crystallographica E, Structure Reports Online*. 2005, 61, i64-i66.
33. Blachnik R., Wiest T., Duelmer A., Reuter H. The crystal structure of ammonium hexa-aquanickel (II) phosphate. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 1979, 149, 20–23.
34. Jouini A., Dabbabi M., Durif A. Structure cristalline du tetrametaphosphate de nickel ammonium heptahydrate:  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1985, 60, 6–34.
35. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Вивчення фізико-хімічних та каталітичних властивостей нікельфосфатного каталізатору. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2002, 8, 30–34.
36. 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.
37. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V. A Novel Modification of Manganese Orthophosphate  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Solid State Sciences*. 2005, 7, 950–956.
38. Сычев М.М., Комлев В.Г. Твердение железо-, кобальт- и никель-фосфатных цементов. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1971, 7(9), 1612–1615.
39. Голуб Н.П., Голуб Є.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.
40. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81-86.
41. 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. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 60–64.
42. 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, Ukraina. 2001, P. 73–75.
43. Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ІФХ АН УРСР, Київ, 1978.
44. 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. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 1(29), 64–66.
45. 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. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32), 59–63.
46. 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. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32), 64–69.

Стаття надійшла до редакції: 23.11.2018.

## SYNTHESIS OF COMPLEX MANGAN-NICKELPHOSPHATIC CATALYTIC SYSTEM AND RESEARCH OF ITS DIFFERENT PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES

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

Individual phosphates of manganese and nickel and seven new complex oxide catalytic systems based on manganese phosphate have been synthesized by modifying it with  $\text{Ni}^{2+}$  type  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  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  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  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  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  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 mangan-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, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hydrocarbons, ethane, ethylene, phosphates.