

УДК 541.183:541.241.5

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОЇ МАНГАН-НІКЕЛЬФОСФАТНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ

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

Більш пріоритетними при виборі каталізаторів для процесу перетворення вуглеводнів є гетерогенні каталізатори. Саме їх використання дає змогу проводити реакції окиснення н-алканів при нижчих температурах, а також значно активувати і прискорювати їх протікання та визначає особливості самого механізму каталітичного процесу. Відповідно це обумовлює не тільки їх більші енергетичні та економічні переваги для подальшого використання в промисловості, але й більш оптимальні каталітичні параметри.

Цілеспрямований і правильний підхід щодо підбору гетерогенних каталізаторів для процесів глибокого та парціального окиснення н-алканів вимагає врахування різних факторів. Це викликано тим, що спектр продуктів, які одержуються в результаті реакції, залежить від типу, складу та умов приготування каталізатора.

Встановлено [1], що всі відомі на сьогодні каталізатори повинні бути згруповані за ознакою узагальнення тих властивостей, які визначають особливості окремих стадій синтезу, генезису і формування каталізаторів в межах вибраного способу їх приготування. Тому наукові основи їх отримання представляють собою сукупність інформації про різні методи синтезу, а в межах кожного підходу – сукупність фізико-хімічних закономірностей, які визначають особливості синтезу і поведінки речовин на кожній стадії їх одержання.

До цієї сфери належать: питома поверхня, пориста структура, ступінь кристалізації, кристалографічні і морфологічні характеристики, фазовий склад, термостійкість, структурно-механічні і реологічні характеристики, розподіл активного компоненту по поверхні носія та інші [1].

Особливо важливою і визначальною характеристикою серед них є кислотність поверхні каталізатора, а також природа, розподіл та сила активних каталітичних центрів [2-6]. Вони безпосередньо залежать від впливу різних чинників у процесі синтезу каталізатора. Саме вони обумовлюють особливості протікання хімічної реакції, її напрямок, механізм, зокрема, і для процесу парціального окиснення вуглеводнів у цінні продукти та визначають каталітичні параметри гетерогенних каталізаторів: активність, селективність тощо.

Тому метою даної роботи було синтезувати нові кислотні складні каталітичні системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  шляхом модифікації манганфосфатного каталізатору іонами нікелю та вивчити їх кислотні властивості поверхні для одержання ефективного каталізатора з прогнозованими властивостями для процесу перетворення н-алканів в цінні продукти.

### Методика експерименту

Для можливості більш глибокого аналізу модифікуючої дії іонів  $\text{Ni}^{2+}$  на структуру та параметри манганфосфатного каталізатора доцільно було синтезувати та дослідити й відповідні вихідні фосфати мангану і нікелю. Чисті фосфати ( $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  й  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) синтезували методами осадження. Складні подвійні кислотні каталітичні системи на їх основі одержували методом співосадження згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [6, 7].

При цьому вміст названих фосфатів металів змінювався в широкому інтервалі від 0,5 мас. % до 99,5 мас. %. У результаті була синтезована серія з 9 каталізаторів, з яких сім

(К-1 – К-7) належать до складної каталітичної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Оскільки температура відіграє важливу роль на хід формування структури гетерогенних каталізаторів, а також їх стійкості, тому доцільно було дослідити вплив термічної обробки на даний процес. Синтезовані зразки простих та складних фосфатних каталізаторів відмивали та висушували на повітрі (при кімнатній температурі). Далі здійснювали додаткове прожарювання одержаних каталізаторів в температурному інтервалі 383-973 К. Повітряно-сухі та прожарені при різних температурах тверді фази досліджували за допомогою хімічного та фізико-хімічного методів аналізу.

Поверхневу кислотність синтезованих каталізаторів, а також розподіл активних центрів та питому поверхню зразків досліджували через кожні 100 К при різних температурах термічної обробки.

Величину сумарної кислотності (бренстедівської та льюїсівської) поверхні каталізаторів вивчали методом Джонсона [8] в присутності індикаторів Гаммета. При цьому точність визначення кислотності становила  $\pm 0,001$  ммоль/г.

### Одержані результати та їх обговорення

Результати експерименту підтвердили, що всі дев'ять одержаних вихідних та складних фосфатних каталізаторів є твердими фазами. При цьому встановлено, що умови синтезу складних манган-нікель-фосфатних каталітичних систем суттєво впливають на їх фізико-хімічні властивості, як і передбачалось. При цьому вміст названих фосфатів та температура термічної обробки впливають навіть на їх забарвлення. Так повітряно-сухі зразки складної манган-нікель-фосфатної каталітичної системи, в залежності від співвідношення вказаних фосфатів у структурі кожного зразка, змінюють своє забарвлення від світло-коричневого з різним ступенем інтенсивності до світло-зеленого кольору.

Одержані дані фізико-хімічних аналізу синтезованих зразків підтвердили, що на початковому етапі синтезу каталізаторів всі повітряно-сухі тверді фази:

фосфати мангану і нікелю, так і їх складні системи є кристалогідратами [7].

На основі порівняння одержаних даних РФА з літературними джерелами [9-12] та результатами ДТА, ІЧ-спектроскопії визначено склад синтезованих систем у дослідженому інтервалі температур від 383 К до 973 К [7].

У результаті встановлено, що в процесі нагрівання зразків складної манган-нікель-фосфатної каталітичної системи після дегідратації в області середніх температур спочатку утворюються суміші ортофосфатів мангану  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  і нікелю  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Проте при наближенні до кінцевої температури термообробки ( $T=973$  К)  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  поступово перетворюється на пірофосфат  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , утворюючи разом з ортофосфатом нікелю  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  їх суміші з різним співвідношенням відповідного складу [7], що повністю узгоджується з відомими літературними даними [10-12].

Назва та склад синтезованих складних манган-нікель-фосфатних каталітичних систем типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  після термічної обробки при кінцевій температурі ( $T=973$  К) приведені в табл. 1.

З метою вивчення процесу впливу модифікації манганфосфатного каталізатору іонами нікелю(II) спочатку дослідження кислотних властивостей поверхні здійснювали для вихідних фосфатів мангану та нікелю. Як підтверджують проведені дослідження, процес термічної обробки відіграє важливу роль і на кислотні властивості поверхні гетерогенних каталізаторів. Це викликано тим, що нагрівання безпосередньо впливає на формування структури вихідного каталізатору. Таким чином, змінюючи умови термічної обробки, можна безпосередньо впливати і на фізико-хімічні параметри та каталітичні властивості каталізатора.

Аналіз літературних джерел та одержаних експериментальних даних свідчить, що фосфати металів, за винятком кислих солей, не володіють кислотністю, а набувають її тільки після відповідної термообробки [3, 4, 6, 13-16].

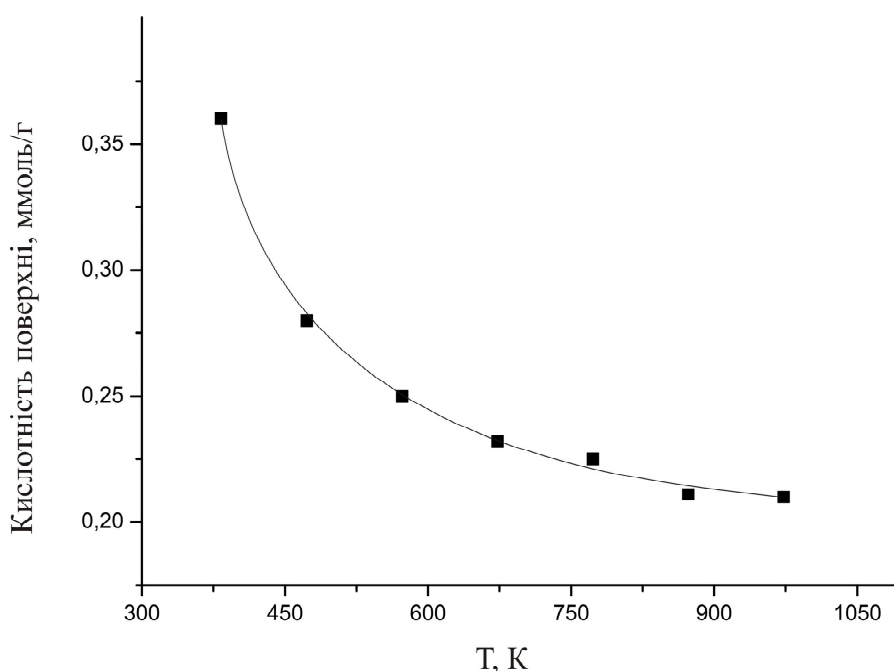
Тому з метою вивчення впливу температурного фактору і на кислотні властивості синтезованих гетерогенних каталізаторів всі повітряно-сухі тверді фази

прожарювали у вказаному інтервалі температур від 383 К до 973 К.

Результати дослідження кислотності поверхонь фосфатів мангану та нікелю зображені на рис. 1 та в табл. 2.

**Таблиця 1.** Назва та склад синтезованих 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 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
2	К - 2	99,0 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
3	К - 3	75,0 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 25,0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
4	К - 4	50,0 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 50,0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
5	К - 5	25,0 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 75,0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
6	К - 6	1,0 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 99,0$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
7	К - 7	0,5 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 99,5$ % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$



**Рис. 1.** Залежність загальної кислотності поверхні манганфосфатного каталізатора від температури термообробки.

Криві кислотностей вказують, що на поверхні досліджених каталізаторів хід формування, природа і розподіл активних центрів на ній під впливом температурного фактору значно відрізняються.

Одержані результати вивчення кислотних властивостей індивідуального манганфосфатного каталізатора приведені на рис. 1. Вони підтверджують, що внаслідок поступового зростання температури термообробки (до  $T=973$  К) спостерігається зниження сумарної концентрації кислотних центрів. Так величина загальної кислотності вихідного фосфату мангану, прожареного при

383 К і яка становить 0,36 ммоль/г, поступово зменшується, досягаючи величини 0,23 ммоль/г при кінцевій температурі термообробки ( $T=973$  К).

Дослідження кислотних властивостей поверхні індивідуального фосфату нікелю в залежності від температури термічної обробки свідчить [13, 14], що нікельфосфатний каталізатор  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  володіє більшою поверхневою кислотністю, ніж фосфат мангану. Порівняння одержаних результатів підтверджує, що як і для фосфату мангану, синтезований нікельфосфатний каталізатор, висушений на повітрі та всі його

зразки, прожарені при різних температурах володіють необхідними кислотними властивостями поверхні та містять активні кислотні центри в області  $pK_a$  від +4,8 до -5,6. Як і для манганфосфатного каталізатора, термічна обробка нікельфосфату має також важливий і чітко виражений вплив на формування його поверхневої кислотності. Однак характер ходу кривої кислотності для  $Ni_3(PO_4)_2$  дещо відрізняється [13, 14], порівняно з вихідним манганфосфатом. Зокрема, при збільшенні температури термообробки загальна кислотність поверхні  $Ni_3(PO_4)_2$  різко зростає і в межах температур 573-773 К досягається максимальна поверхнева кислотність для даного каталізатора. Причиною такого характеру формування кислотних властивостей  $Ni_3(PO_4)_2$  є поступове виділення (до 383 К) адсорбованої води зі структури твердої фази для синтезованого каталізатора. В результаті звільнені активні кислотні центри стають доступними для індикаторів Гаммета, інтенсивно змінюючи їх забарвлення у вказаному інтервалі  $pK_a$  (від +4,8 до -5,6).

Відповідно це сприяє збільшенню сумарної кислотності поверхні фосфату нікелю. Наступне ж підвищення температури зумовлює виділення кристалізаційної води зі структури нікельфосфату, що сприяє ще більш інтенсивному зростанню кислотності каталізатору. В результаті максимальної величини загальна поверхнева кислотність досягає при температурі 673 К і становить 0,83 ммоль/г. Проте прожарювання фосфату в інтервалі від 773 К до 973 К веде вже до переходу кристалогідратної структури у безводну сіль. В свою чергу це обумовлює поступове зниження загальної кислотності поверхні нікельфосфатного зразка в даному інтервалі температур (до 0,68 ммоль/г при 973 К) [13, 14].

Відповідний розподіл активних кислотних центрів за їх силою на поверхні індивідуального нікельфосфатного каталізатора при початковій температурі термообробки ( $T=383$  К) та при кінцевій ( $T=973$  К) приведений в табл. 2.

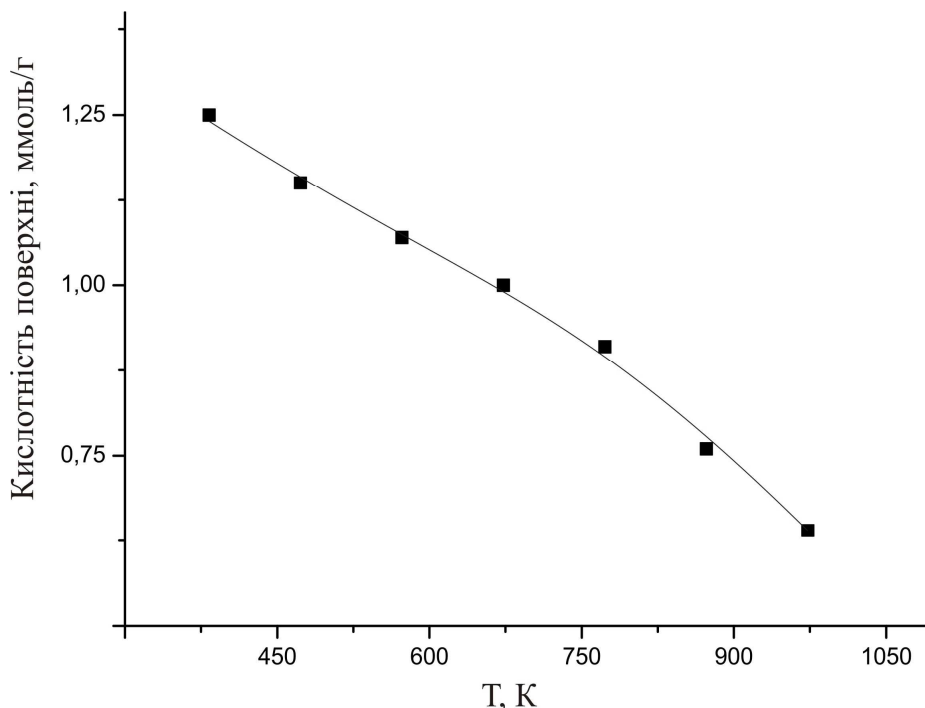
**Таблиця 2.** Розподіл концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні фосфату нікелю [14]

Концентрація кислотних центрів, ммоль/г								Весь інтервал $H_o$ , ммоль/г
+4,8	+4,0	+3,3	+1,5	+0,8	-2,4	-3,3	-5,6	
Фосфат нікелю після термообробки при 383 К								
0,18	0,13	0,12	0,09	0,07	0,07	0,05	0,03	0,72
Після термообробки при 973 К (час термообробки 3 години)								
0,12	0,12	0,12	0,10	0,09	0,06	0,05	0,02	0,68

Дослідження кислотних властивостей синтезованих складних каталітичних систем, одержаних в процесі модифікування фосфату мангану іонами нікелю, підтверджує, що як і прогнозувалось, в результаті одержано серію нових кислотних каталізаторів. Як підтверджують експериментальні дані, введення в структуру фосфату мангану вже незначної кількості іонів нікелю (зразок К-1) ( $99,5\% Mn_2P_2O_7 \cdot 0,5\% Ni_3(PO_4)_2$ ) призводить до суттєвого зростання загальної кислотності зразка (рис. 2 та табл. 3).

Навіть при кінцевій температурі термічної обробки ( $T=973$  К) вона становить

0,64 ммоль/г і значно перевищує загальну поверхневу кислотність вихідного фосфату мангану (рис. 1). Хоча характер ходу кривої загальної кислотності від зміни температури для даної складної каталітичної системи (К-1) залишається подібним індивідуальному манганфосфату (рис. 2), поступово знижуючись. Розподіл концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні складної каталітичної системи К-1 (що відповідає складу  $99,5\% Mn_2P_2O_7 \cdot 0,5\% Ni_3(PO_4)_2$ ) в залежності від температури термічної обробки приведений в табл. 3.



**Рис. 2.** Залежність загальної кислотності поверхні каталізатору К-1 (99,5 %  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) від температури термообробки.

**Таблиця 3.** Розподіл концентрації кислотних центрів за їх силою на поверхні каталізатора К-1 (99,5 %  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) в залежності від температури термообробки

Т, К	Концентрація кислотних центрів при рК <sub>a</sub> різних індикаторів, ммоль/г							Весь інтервал Н <sub>0</sub> , ммоль/г
	+4,8	+4,0	+3,3	+1,5	+0,8	-5,6	-8,1	
383	0,28	0,26	0,25	0,18	0,14	0,08	0,06	1,25
473	0,25	0,25	0,23	0,16	0,14	0,07	0,05	1,15
573	0,25	0,21	0,2	0,16	0,12	0,07	0,05	1,07
673	0,23	0,22	0,21	0,14	0,1	0,06	0,04	1,0
773	0,21	0,19	0,18	0,13	0,11	0,07	0,02	0,91
873	0,18	0,15	0,13	0,11	0,1	0,06	0,03	0,76
973	0,15	0,13	0,11	0,1	0,07	0,07	0,01	0,64

Введення в структуру вихідного фосфату мангану 1,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (зразок К-2) (99,0%  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) сприяє подальшому зростанню поверхневої кислотності, яка при кінцевій температурі ( $T=973 \text{ K}$ ) досягає вже 0,71 ммоль/г). При цьому хід зміни загальної кислотності від температури термічної обробки залишається практично ідентичним, як і для каталізатора К-1.

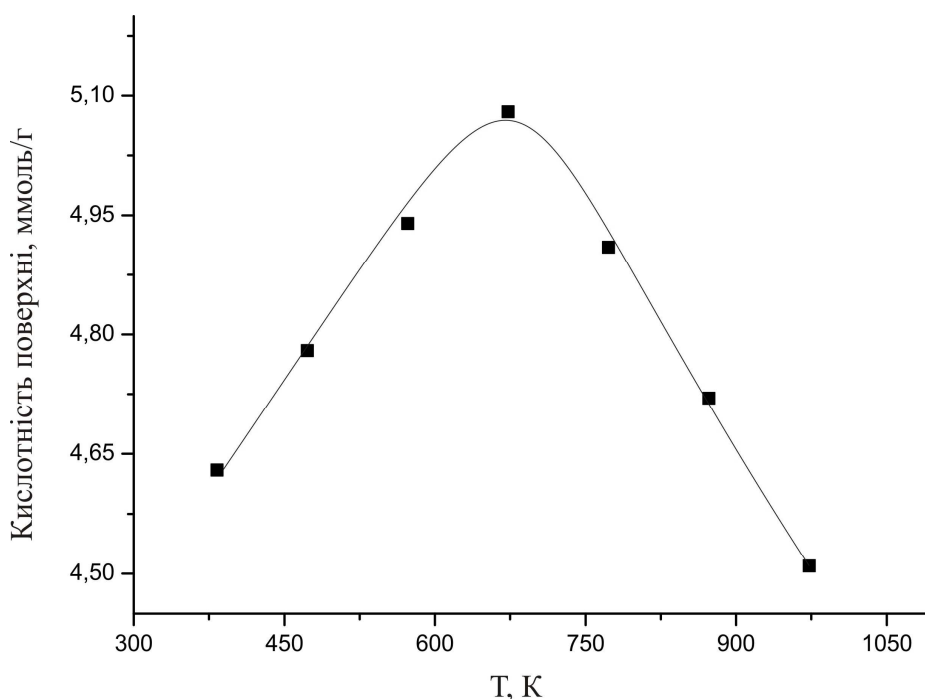
Суттєве підвищення вмісту  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  до 25,0 мас. % в складі манган-нікель-фосфатного каталізатору К-3 різко змінює характер кривої кислотності. На відповідній залежності поверхневої кислотності спостері-

гається виникнення максимуму, аналогічно як і для індивідуального  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , який фіксується при 673 К і досягає 2,0 ммоль/г. При наближенні до 973 К кислотність поступово знижується до 1,25 ммоль/г. Еквівалентне співвідношення вмісту вказаних фосфатів у каталітичній системі К-4 (каталізатор складу 50,0%  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 50,0\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) обумовлює подальший позитивний модифікуючий ефект іонів  $\text{Ni}^{2+}$  на кислотні властивості поверхні фосфату мангану. При цьому максимальна величина поверхневої кислотності спостерігається також при оптимальній температурі прожарювання

( $T=673$  K) і становить 2,68 ммоль/г на даному зразку. При кінцевій температурі термічної обробки ( $T=973$  K) величина загальної кислотності на катализаторі К-4 знижується до 2,23 ммоль/г. Для складної каталітичної системи К-5 при  $T=973$  K вона досягає вже 2,75 ммоль/г.

Залежність загальної кислотності поверхні катализатора К-6 (відповідний зразок 1,0%  $Mn_2P_2O_7 \cdot 99,0\%$   $Ni_3(PO_4)_2$ ) від температури термообробки приведена на

зазначеному рис. 3. Вона підтверджує, що на зразку К-6 (1,0%  $Mn_2P_2O_7 \cdot 99,0\%$   $Ni_3(PO_4)_2$ ) досягається граничне значення загальної кислотності у всій серії синтезованих манган-нікельфосфатних складних каталітичних систем, яке становить 5,08 ммоль/г при  $T=673$  K. Навіть при кінцевій температурі термообробки ( $T=973$  K) поверхнева кислотність синтезованого зразка К-6 відповідає 4,51 ммоль/г.



**Рис.3.** Залежність загальної кислотності поверхні катализатора К-6 (1,0 %  $Mn_2P_2O_7 \cdot 99,0$  %  $Ni_3(PO_4)_2$ ) від температури термообробки.

Проте для складної каталітичної системи К-7, одержаної шляхом зростання в структурі катализатора вмісту  $Ni_3(PO_4)_2$  до 99,5 мас.% (зразок К-7) характер кривої залишається ідентичним попередньому катализатору, проте величина кислотності поверхні буде нижчою у всьому інтервалі температур. Тому при досягненні кінцевої температури прожарювання ( $T=973$  K) на катализаторі К-7 кислотність зменшується до 3,94 ммоль/г. Узагальнюючі результати впливу модифікування манган фосфатного зразка іонами нікелю на кислотні властивості поверхні (при  $T=873$  K) приведені на рис. 4.

Таким чином аналіз одержаних експериментальних даних підтверджує, що в

результаті підвищення вмісту фосфату нікелю в структурі  $Mn_2P_2O_7$  спостерігається різке підвищення кислотності поверхні, максимальна величина якої досягається на зразку К-6. При цьому на всіх складних манган-нікельфосфатних катализаторів величина загальної кислотності є значно вищою, порівняно з індивідуальними фосфатами  $Mn_2P_2O_7$  і  $Ni_3(PO_4)_2$ . Отже, для синтезованої складної каталітичної системи типу  $xMn_2P_2O_7 \cdot yNi_3(PO_4)_2$  теж спостерігається синергетичний ефект вихідних фосфатів мангану та нікелю по відношенню до поверхневої кислотності одержаних складних катализаторів, як і для попередніх синтезованих кислотних каталітичних систем [14-16].

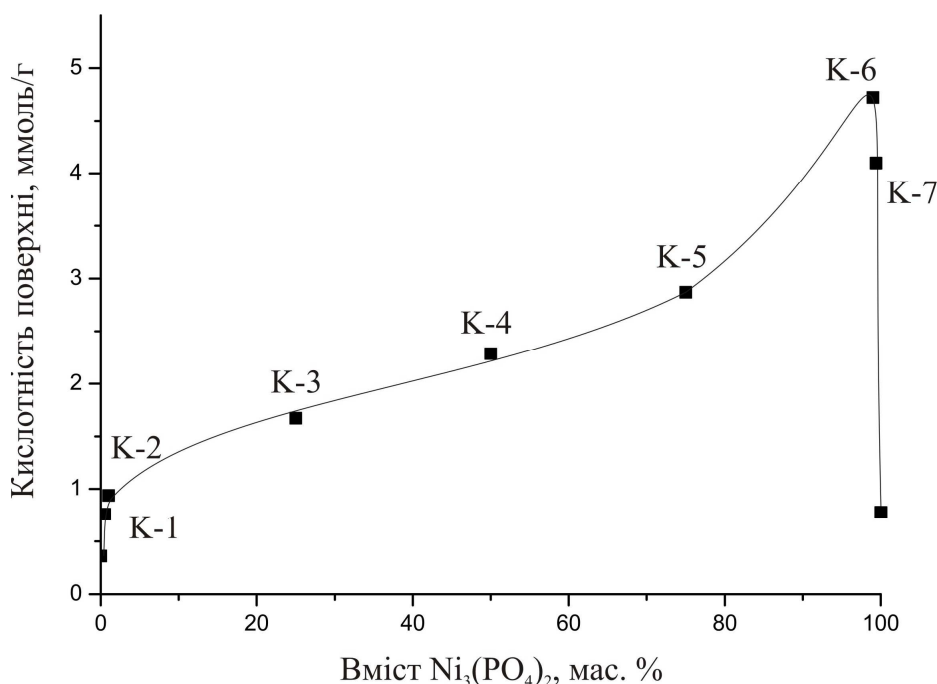


Рис. 4. Залежність загальної кислотності поверхні складних манган-нікельфосфатних каталітичних систем (K-1 – K-7) від вмісту  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (при  $T=873\text{ K}$ ).

Одержана залежність впливу термічної обробки на величину загальної поверхневої кислотності манган-нікельфосфатних каталітичних систем повністю узгоджується з результатами РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопії для синтезованих зразків та літературними джерелами [7]. Як і для інших синтезованих складних фосфатних систем [14-16], для одержаної складної каталітичної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  отримана залежність кислотних властивостей від температури є аналогічною. Таку зміну поверхневої кислотності під впливом даного фактору теж можна пояснити присутністю та кількісним вмістом в одержаних каталізаторах хімічно зв'язаної води. А також утворенням вакантних орбіталей в іонів металів внаслідок процесів дегідратації, що входять в структуру кристалічної ґратки фосфату. Саме вони є причиною та основою особливого характеру формування кислотних центрів на поверхні твердих фаз та обумовленої, як наслідок, спорідненості до електронної пари [8, 17, 18], безпосередньо впливаючи на донорно-акцепторні властивості катіонів структури складного оксиду як ефективного гетерогенного каталізатора.

Водночас встановлено, що всі нові синтезовані складні каталітичні системи типу

$x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  володіють активними кислотними центрами необхідної природи та оптимальної сили і характеризуються малою рухливістю кисню кристалічної ґратки.

Таким чином одержані результати добре узгоджуються з літературними джерелами [2-6, 14-16] та знову засвідчили, що у каталізаторах, які є змішаними складними оксидами декількох катіонів та володіють різними зарядами, кислотність поверхні значно зростає, порівняно з індивідуальними оксидами цих катіонів. Враховуючи особливу роль кислотних властивостей гетерогенних каталізаторів в процесах м'якого перетворення парафінових вуглеводнів, які впливають на їх каталітичні параметри: активність та селективність, тому можна очікувати серед синтезованих нових складних систем і ефективні каталізатори для даного процесу.

Отже, одержані експериментальні дані вивчення кислотних властивостей синтезованих нових модифікованих каталітичних систем типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  засвідчили, що, як і передбачалось, вся серія бінарних манган-нікельфосфатних каталізаторів, крім великої термічної та хімічної стійкості, володіє ще й розвинутою питомою поверхнею та поверхневою кислотністю.

Саме оптимальна кислотність та активні центри необхідної сили сприятимуть їх ефективному впливу на розвиток та напрямок процесу перетворення вуглеводнів в цінні продукти для різних галузей промисловості [2-6, 13-16, 19, 20]. Це дасть змогу одержати новий активний каталізатор з прогнозованими властивостями для процесу парціального окиснення n-алканів в цінні продукти.

### Висновки

Отже, одержані результати підтвердили, що:

1. Синтезовані вихідні фосфати мангану та нікелю та одержані на їх основі сім нових складних бінарних каталітичних систем типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (K-1 – K-7) шляхом модифікації манганфосфату йонами  $\text{Ni}^{2+}$  володіють кислотними властивостями поверхні.

2. Встановлено, що характерними ознаками бінарної каталітичної серії типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , крім високої хімічної та термічної стійкості, ще є широка область зміни поверхневої кислотності каталізаторів.

3. Підтверджено наявність розвинутої питомої поверхні одержаних каталізаторів, яскраво виражений синергетичний ефект модифікації, малої рухливості кисню в кристалічних ґратках одержаних складних фосфатів.

4. Встановлено взаємозв'язок між кислотними властивостям та способом приготування і складом синтезованих фосфатних каталітичних систем для одержання ефективного каталізатора з прогнозованими властивостями для процесу перетворення n-алканів в цінні продукти.

### Список використаних джерел

1. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 151–152.
2. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
3. Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K.Y. Influence of the surface characteristics of  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  on its catalytic activity in the oxidation of hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013, 49(1), 52–57.

4. 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 Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015, 2(34), 75–79.

5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: *Наукова думка*, 1977. С. 173.

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. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Козьма А.А., Глебена Г.Ф., Галушкой Й.В., Гомонай В.І., Баренблат І.О. Одержання складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи та дослідження її деяких фізико-хімічних властивостей. *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 2(40), 65–74.

8. Ганабе К. Твердые кислоты и основания. Москва: *Мир*, 1973. С. 125.

9. 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.

10. Zanazzi P.F., Leavens P.B., White J.S. Crystal structure of switzerite,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and its relationship to metaswitzerite,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*. 1986, 71(9), 1224–1228.

11. Chippindale A.M., Gaslain F.O.M., Bond A.D., Powell A.V. Synthesis and characterisation of a new layered ammonium manganese(II) diphosphate  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ . *Journal of Materials Chemistry*. 2003, 13, 1950–1955.

12. Stefanidis T., Nord A.G. Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *Acta Crystallographica C*. 1984, 40, 1995–1999.

13. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Баренблат І.О., Секереш К.Ю. Фізико-хімічні та каталітичні властивості Co-Ni-P системи. *Український хімічний журнал*, 2008, 72 (1), 47–50.

14. Баренблат І.О. Вплив складу кобальт-нікель-фосфатних каталізаторів на процес парціального окиснення етану: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ІФХ ім. Л.В.Писаржевського НАН України, Київ*, 2008.

15. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкой Й.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 71–76.



16. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Мадяр Н.М., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей складної оксидної каталітичної системи типу  $\text{yAlPO}_4\text{x-Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015, 2(34), 83–89.

17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1982. С. 160.

18. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Баранникова Т.И., Никанович М.В.

Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. Москва: Наука, 1981. С. 248.

19. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгород ун-ту (Сер. Хімія)*. 1997, 2, 81–86.

20. 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.

Стаття надійшла до редакції: 03.11.2019.

## RESEARCH OF ACID PROPERTIES OF THE COMPLEX MANGAN-NICKELPHOSPHATE CATALYTIC SYSTEMS

**Golub N.P., Kozma A.A., Golub E.O., Gomonay V.I.**

*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Str. Pidhirna, 46, Ukraine  
e-mail: golub.nel@ukr.net*

Individual manganese and nickel phosphates and 7 complex acid catalytic systems based of type  $\text{xMn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot\text{yNi}_3(\text{PO}_4)_2$  were synthesized with different content of both phosphates. Modern methods of physical and chemical analysis: X-ray (RFA), differential-thermal (DTA), IR-spectroscopic investigated the influence of synthesis conditions on the composition and structure of the obtained catalysts, the nature and nature of the formation of active surface centers and other physico-chemical parameters of the samples. The acidic properties of the surface of the obtained individual phosphates of manganese and nickel and complex manganese-nickel phosphate catalytic systems and the distribution of active centers on it are investigated. The modifying role of  $\text{Ni}^{2+}$  nickel ions in the structure of manganese phosphate catalyst has been confirmed. The presence of a synergistic effect of both of these phosphates on the acidity in the structure of the synthesized complex catalytic systems has been established. It is proved that, as predicted, due to the increase of  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  content in the  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  structure, there is a sharp increase in surface acidity, the maximum value of which is reached on the K-6 sample. The total acidity of all complex manganese-nickel phosphate catalysts is higher than that of the individual phosphates  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . The acidity of the surface of the phosphate catalysts is determined by the annealing temperature and the chemical content of them. This suggests that in the process of dehydration of metal ions, which form phosphate, free orbitals appear. These vacant orbitals and their associated electron vapor affinity are the cause of the surface acidity of phosphate catalysts. Since the acidity of the surface has a decisive influence on the selectivity of the contacts, it should be expected that among the synthesized complex phosphate solids there will be highly selective catalysts for the oxidation of n-alkanes into valuable products. The results again confirmed that in mixed complex oxides, which are composed of several cations with different charges, the acidic properties are enhanced compared to the single oxides separately taken. The amount of acidity is determined by the donor-acceptor properties of the cations that are part of the complex oxide. Therefore, the amount of surface acidity is an important and necessary characteristic of complex oxide catalysts for the partial oxidation of paraffin hydrocarbons. It is confirmed that the peculiarities of the obtained complex catalytic systems of type  $\text{xMn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot\text{yNi}_3(\text{PO}_4)_2$ , as predicted, are the presence of all the necessary parameters: high thermal and chemical stability, developed specific

surface area, optimal acidity, active centers on the surface, which enables them in catalytic processes as effective catalysts for the partial oxidation of hydrocarbons into valuable products.

**Keywords:** catalysis, catalyst; heterogeneous oxidation; partial oxidation of n-alkanes; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> – hydrocarbons; ethane; ethylene; phosphates.

### References

1. Buyanov R.A. Nauchnyie osnovyi prigotovleniya i tehnologii katalizatorova. *Kataliz i katalizatoryi*. 1998, 151–152 (in Russ.).
2. Golodetz G.I. Rol' kisloty`kh svojstv poverkhnosti v reakciyakh geterogennogo kataliticheskogo okisleniya. *Kataliz i katalizatory`*. 1980, 18, 66–75 (in Russ.).
3. Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K.Y. Influence of the surface characteristics of TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on its catalytic activity in the oxidation of hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013, 49(1), 52–57.
4. Golub Ye.O., Golub N.P., Gomonaj V.I., Sekeresh K.Yu., Borko V.O., Barenblat I.O. Kinetic laws of the partial oxidation of lowest hidrocarbons in phosphate catalyst. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2015, 2(34), 75–79 (in Ukr.).
5. Golodetz G.I. Geterogenno-kataliticheskie reakczii s uchastiem molekulyarnogo kisloroda. K.: *Naukova dumka*, 1977. S. 173 (in Russ.).
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. Golub Ye.O., Golub N.P., Koz`ma A.A., Glebena G.F., Galushkaj J.V., Gomonaj V.I., Barenblat I.O. Synthesis of complex mangan-nickelphosphatic catalytic system and research of its different physical-chemical properties. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 2(40), 65–74 (in Ukr.).
8. Tanabe K. Tverdye kisloty` i osnovaniya. Moskva: *Mir*, 1973. S. 125(in Russ.).
9. 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. 1999, P. 51.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Golub N.P., Gomonay V.I., Barenblat I.O., Sekeresh K. Yu. Fizy`ko-ximichni ta katality`chni vlasty`vosti Co-Ni-P sy`stemy`. *Ukrayins`ky`j khimichny`j zhurnal*, 2008, 72(1), 47–50 (in Ukr.).
14. Barenblat I.O. Vplyv skladu kobalt-nikel-fosfatnykh katalizatoriv na protses partsialnoho okysnennia etanu: *Avtoref. dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.04, IFKh im. L.V.Pysarzhevskoho NAN Ukrainy, Kyiv*, 2008 (in Ukr.).
15. Golub Ye.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A., Galushkaj J.V., Foros N.M., Glebena G.F. Synthesis of complex catalytic system type xCrPO<sub>4</sub>yNi<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and research of its acid properties to surface. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 1(39), 71–76 (in Ukr.).
16. Golub N.P., Golub Ye.O., Madyar N.M., Gomonay V.I., Sekeresh K.Yu., Barenblat I.O. Synthesis and investigation physicochemical properties of catalytic complex system type xAlPO<sub>4</sub>yCo<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2015, 2(34), 83–89(in Ukr.).
17. Nakamoto K. Infrakrasnyie spektryi neorganicheskikh i koordinatsionnyih soedineniy. Moskva: *Mir*, 1982. S. 160 (in Russ.).
18. Pechkovskiy V.V., Melnikova R.Ya., Dzyuba E.D., Barannikova T.I., Nikanovich M.V. Atlas infrakrasnyih spektrov fosfatov. Ortofosfatyi. Moskva: *Nauka*, 1981. S. 248 (in Russ.).
19. Homonai V.I. Shliakhy partsialnoho peretvorennia C1-C4 vuhlevodniv. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 1997, 2, 81–86 (in Ukr.).
20. 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.