

УДК 544.016.2:543.572.3+542.973:546.56'742'185-383

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;
Гурч А.В., студ.; Кузнєцова А.О., асп.; Бажів І.І., студ.; Русанюк Н.В., студ.

ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂

Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
хімічний факультет, ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Вступ

Сучасне стрімке здорожчання традиційних енергоресурсів потребує впровадження альтернативних підходів, які могли б відповідати викликам сьогодення та вирішувати проблеми промисловості. Одним із способів ефективної компенсації вартості природного газу є не застосування його в якості палива, а як важливого альтернативного джерела цінної вуглеводневої сировини для хімічної промисловості. Зокрема, для одержання на його основі важливих цінних продуктів: етилену, метанолу, етанолу, формальдегіду, ацетальдегіду, оксиду етилену тощо. Відповідні перетворення можна проводити за допомогою ефективних каталізаторів, зокрема, ортофосфатних систем перехідних металів [1-4]. Шляхом комбінування різних металічних іонів у фосфатній матриці можна досягати суттєвого покращення фізико-хімічних і каталітичних властивостей таких зразків.

З огляду на сказане, мета даної роботи полягала в пошуку та розробці ефективного методу синтезу нової складної каталітичної системи 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂ та дослідженні її високотемпературної поведінки методом диференційно-термічного аналізу.

Методика експерименту

Каталітичну систему складу 50 % Cu₃(PO₄)₂•50 % Ni₃(PO₄)₂ на основі ортофосфатів Купруму (II) та Нікелю (II) синтезували методом співсаджень за методикою, розробленою на кафедрі фізичної

та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [3]. Індивідуальні фосфати Cu₃(PO₄)₂ та Ni₃(PO₄)₂ одержували в аналогічних умовах з відповідних нітратних солей [2, 3]. Осаджень проводили при кімнатній температурі та інтенсивному перемішуванні, підтримуючи рН реакційного середовища рівним 5. Вміст ортофосфатів у кінцевому продукті xCu₃(PO₄)₂•yNi₃(PO₄)₂ відповідав еквівалентному процентному співвідношенню (по 50 мас. % для кожного ортофосфату). Отримані аморфні осадки відфільтровували, відмивали від іонів NH₄⁺ і NO₃⁻ та висушували при кімнатних умовах на повітрі.

Для вивчення впливу умов синтезу на склад, структуру та фізико-хімічні параметри одержаних каталізаторів усі синтезовані повітряно-сухі зразки піддавали додатковій термообробці. При цьому використовували температури від 120°C до 700°C. Крок нагрівання становив 100°C (через кожні 3 години).

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили за класичною методикою [5-7].

Результати та їх обговорення

Синтезовані ортофосфати, які можна розглядати як вихідні компоненти для порівняння одержаної на їх основі складної каталітичної купрум-нікельфосфатної системи еквівалентного складу 50 % Cu₃(PO₄)₂•50 % Ni₃(PO₄)₂, є три-(Cu₃(PO₄)₂•3H₂O) та октагідратами (Ni₃(PO₄)₂•8H₂O) відповідних солей. Одер-

жання зазначених сполук із водних розчинів у вигляді саме цих гідратів підтверджується результатами низки відомих робіт [8-15].

Одержана складна купрум-нікель-фосфатний каталітична система є твердою

фазою, яка змінює власне забарвлення в залежності від температури термічної обробки (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив температури термічної обробки на забарвлення твердої фази каталізатора 50 % $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Температура термообробки, °C	Забарвлення каталізатора
20	світло-зелене
120	блідо-зелене
200	блідо-зелене
300	блідо-зелене
400	коричнево-зелене
500	коричнево-зелене
600	блідо-коричневе
700	світло-коричневе

Як видно з табл. 1, повітряно-сухий зразок одержаного каталізатора характеризується інтенсивним світло-зеленим забарвленням. Проте при підвищенні температури колір зразка поступово змінюється до світло-коричневого. В процесі прожарювання від 120°C до 700°C навіть візуально спостерігались певні фізико-хімічні перетворення, які відбувались із даним каталізатором. Це зумовлено тим, що під впливом термічної обробки в зазначеному інтервалі температур синтезований складний фосфатний каталізатор зазнає часткової або повної дегідратації.

З метою більш ґрунтовного вивчення особливостей формування структури та відповідних фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в складній купрум-нікельфосфатній каталітичній системі під впливом різної температури, доцільно було застосувати метод диференційно-термічного аналізу.

Одержані експериментальні дані методу ДТА підтвердили важливий вплив термообробки, як і прогнозувалось. Зокрема, одержані термограми щодо процесів нагрівання як вихідних ортофосфатів Купруму (II) та Нікелю (II), так і складної каталітичної системи на їх основі еквівалентного складу наведені на рис. 1.

Як видно з порівняння термограм синтезованих зразків (рис. 1), отримані результати можна трактувати на користь утворення нової фази, яка формується внаслідок еквіатомної взаємодії вихідних компонентів. Так, на відповідній термограмі синтезованого повітряно-сухого зразка 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ складного купрум-нікельфосфатного каталізатора спостерігається низка відмінних від $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ термічних ефектів.

Єдиний ендотермічний ефект при 117°C (рис. 1 (в)) не спостерігається на термограмах вихідних компонентів (рис. 1 (а) та (б)). У випадку існування твердого розчину або простої суміші фаз на основі вихідних фосфатів зазначений ефект повинен був би фіксуватися при проміжних температурах у інтервалі від 129°C до 268°C. Вірогідно, новоутворена фаза, за кількістю моль кристалізаційної води, відрізняється від вихідних індивідуальних ортофосфатів. Інформацію про більш точну кількість молекул хімічно зв'язаної води саме в гідратованих формах синтезованого складного купрум-нікельфосфатного каталізатора дадуть змогу встановити результати додаткових досліджень методами дериватографічного або гравіметричного аналізів, які в даній роботі не проводились.

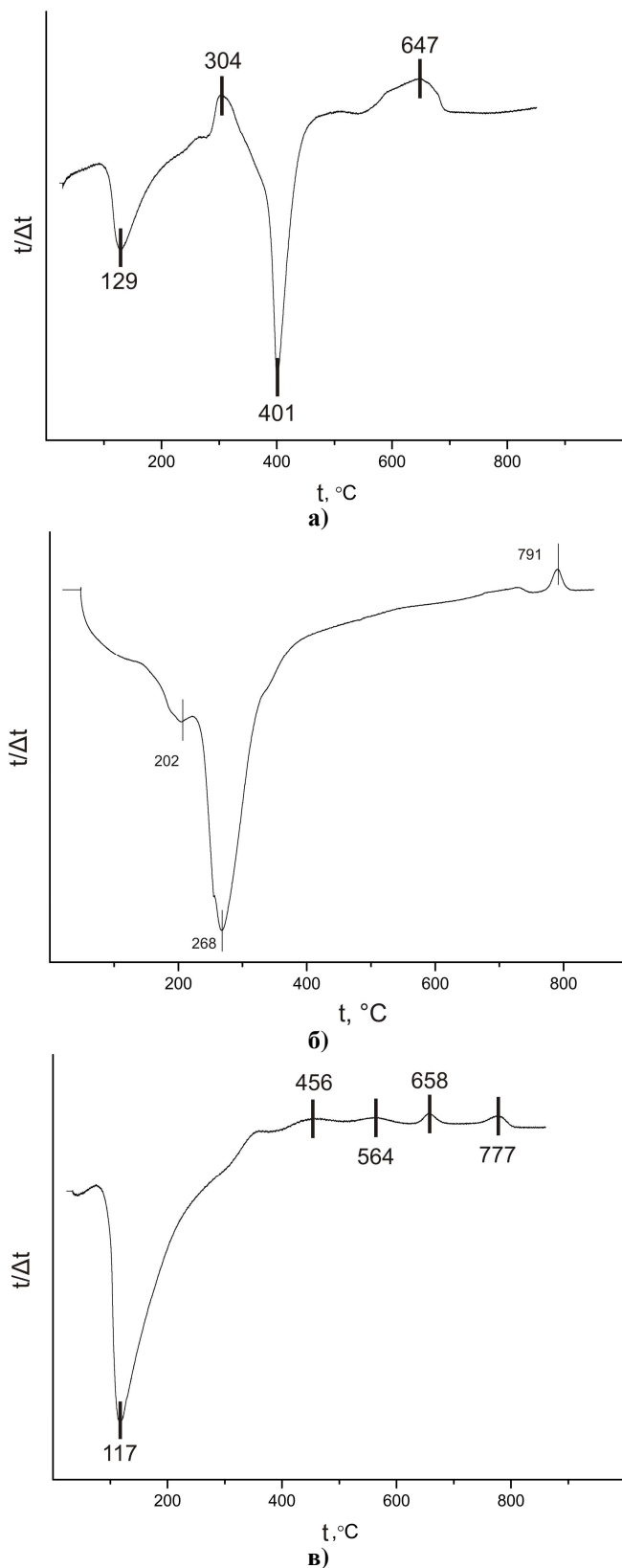


Рис. 1. Експериментальні термограми процесу нагрівання повітряно-сухих зразків синтезованих каталізаторів: а) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, б) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2], в) 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ·50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Після дегідратації при подальшому підвищенні температури жодного ендо-

термічного ефекту для складної каталітичної системи вже не спостерігається. Натомість

фіксуються відразу чотири екзотермічні ефекти: перші два, при 456°C і 564°C (обидва незначні за площею), та два наступні при дещо вищих температурах 658°C та 777°C (більші за площею). Ефекти при 564°C і 658°C можна віднести до кристалізації зневодненого $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Екзоефект при 777°C відповідає формуванню структури дегідратованого ортофосфату нікелю $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 1 (а) та (б)).

Таким чином, по мірі поступової термічної обробки вихідного повітряно-сухого зразка складної каталітичної системи $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у вказаному інтервалі температур (від 120°C до 700°C), внаслідок його повної дегідратації при кінцевій температурі (700°C) одержано безводний складний бінарний купрум-нікельфосфатний каталізатор складу $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Одержані експериментальні дані диференційно-термічного аналізу підтверджують ефективну модифікуючу роль іонів Ni^{2+} на структуру, фазоутворення та низку фізико-хімічних властивостей фосфату Купруму (II) в процесі синтезу складного оксидного каталізатора. Це дало змогу одержати новий дешевий і активний складний кислотний каталізатор з покращеними каталітичними властивостями $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ для процесу перетворення компонентів природного газу в цінні продукти хімічної промисловості.

Висновки

Уперше синтезовано нову складну каталітичну систему на основі фосфату Купруму (II), модифікованого іонами Ni^{2+} еквівалентного складу із заданими кислотними властивостями поверхні $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Встановлено, що варіативність термічної обробки в процесі синтезу зразка здатна впливати на формування структури та відповідні фізико-хімічні властивості одержаного каталізатора. Одержані за допомогою методу ДТА результати дозволяють припускати, що при еквіатомному співвідношенні вихідних гідратованих ортофосфатів Купруму (II) та Нікелю (II) утворюється повітряно-сухий зразок, який є раніше невідомою фазою загального складу $\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Це

обумовлює подальші дослідження синтезованого каталізатора за допомогою інших фізико-хімічних методів. При кінцевій температурі термообробки 700°C, внаслідок повної дегідратації вихідного зразка, одержано безводний складний купрум-нікельфосфатний каталізатор складу $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Водночас, отримані експериментальні дані є особливо важливими і для розробки теорії прогнозованого підбору каталізаторів із заданими фізико-хімічними і каталітичними властивостями для процесів перетворення n-алканів у цінні продукти.

Список використаних джерел

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8, 9, 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Форос Н.М., Кіш Ю.Ю., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу $x\text{CuPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40), 57–64.
3. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, Україна*, 1996.
4. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987, С. 371.
5. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: *ВАТ В-во «Закарпаття»*, 2003. С. 209.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию. Москва: *Наука*, 1969. С. 395.
7. 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.
8. Масликова М.А., Чемоданов Д.И. О термодинамических характеристиках некоторых фосфатов меди. *Журн. физ. хим.* 1972, 46(7), 1878.
9. Масликова М.А., Чемоданов Д.И. Продукты твердения в системе $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. *Неорг. матер.* 1971, 7(10), 1773–1774.
10. Корф Д.М., Сугакевич И.П. Изучение растворимости в системе $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. *Журн. неорг. хим.* 1962, 7(3), 698–699.
11. Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siritwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12th*

Graduate Research Conference. Khon Kaen University. 2011, P. 301–306.

12. Shouwen J., Daqi W., Xinjun G., Xianhong W., Jianzhong Zh. Poly[octaaquadi-mu-phosphatotrinitnickel(II)]. *Acta Crystallogr. E*. 2008, 64(1), 259.

13. Сычев М.М., Комлев В.Г. Твердение железо-, кобальт- и никель-фосфатных цементов. *Неорг. матер.* 1971, 7(9), 1612–1615.

14. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. Термическая дегидратация $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Док. Акад. наук СССР*. 1969, 184(2), 391–394.

15. Тюленева Г.Е., Амирова С.А., Печковский В.В. Исследование химических превращений ортофосфатов железа, кобальта и никеля при нагревании. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1967, 10(8), 898–901.

Стаття надійшла до редакції: 05.11.2021 р.

THE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF COMPLEX CATALYTIC SYSTEM OF 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ·50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Hurch A.V., Kuznietsova A.O., Bazhiv I.I., Rusaniuk N.V.

*Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Faculty of Chemistry, Uzhhorod National University
Pidhirna 46 str., Uzhhorod, 88000, Ukraine
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

The catalytic system of 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ·50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ based on Copper (II) and Nickel (II) orthophosphates was synthesized by the coprecipitation method according to the method developed at the Department of Physical and Colloid Chemistry of Uzhhorod National University. The synthesized system was investigated by the method of differential thermal analysis. The obtained results can be interpreted in favor of the formation of a new phase, which is formed due to the equiatomic interaction of the initial components. Thus, a number of thermal effects different from $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ are observed on the corresponding thermogram. The only endothermic effect at 117 °C is not recorded on the thermograms of the starting components. In the case of a solid solution or a simple mixture of phases based on starting phosphates, this effect should be observed at intermediate temperatures in the range from 129°C to 268°C. Probably, the newly formed phase, by the number of moles of water of crystallization, differs from the original individual orthophosphates. Information about a more accurate number of molecules of chemically bound water in hydrated forms of the synthesized complex copper-nickel phosphate catalyst will allow to establish the results of additional studies by derivatographic or gravimetric analyzes, which were not performed in this work. After dehydration with a further increase in temperature, no endothermic effect for a complex catalytic system is observed. Instead, four exothermic effects are recorded at once: the first two - at 456°C and 564°C (both insignificant in area), and the next two at slightly higher temperatures - 658°C and 777°C (larger in area). The effects at 564°C and 658°C can be attributed to the crystallization of dehydrated $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. The exoeffect at 777°C corresponds to the formation of the structure of dehydrated orthophosphate Nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Thus, the obtained experimental data of differential thermal analysis confirm the effective modifying role of Ni^{2+} ions on the structure, phase formation and a number of physicochemical properties of copper (II) phosphate in the synthesis of a complex oxide catalyst. This made it possible to obtain a new cheap and active complex acid catalyst with improved catalytic properties of 50 % $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ·50 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, which can be used for the process of converting natural gas components into valuable products of the chemical industry.

Keywords: differential thermal analysis (DTA); catalysts; copper (II) orthophosphate; nickel (II) orthophosphate; catalytic 50 % $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ·50 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ system.

References:

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8, 9, 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonaj V.I. Dyferencijno-termichnyj analiz skladnoyi katality`chnoyi systemy` typu $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Nauk. visnyk Uzhgorodskogo u-tu. Seriya «Хімія»*. 2018, 2(40), 57–64 (in Ukr.).
3. Golub N.P. Zakonomirnosti katality`chnogo oky`snennya etanu na ky`slotny`x katalizatorax: *Avtoref. dys. ... kand. xim. nauk: 02.00.04, KNU im. Tarasa Shevchenka. Ky`yiv, Ukrayina*, 1996 (in Ukr.).
4. Konstant Z.A., Dindune A.P. Fosfaty dvuhvalentnyh metallov. Riga: *Zinatne*, 1987, S. 371 (in Russ.).
5. Barchij I.Ye., Peresh Ye.Yu., Rizak V.M., Xudolij V.O. Geterogenni rivnovagy: Navchalnyj posibnyk. Uzhgorod: *VAT V-vo “Zakarpattya”*, 2003. S. 209 (in Ukr.).
6. Berg L.G. Vvedeniye v termografiyu. Moskva: *Nauka*, 1969. S. 395 (in Russ.).
7. Berg L.G., Burmistrova N.P., Ozerova N.I., Tsurinov G.G. Prakticheskoye rukovodstvo po termografii. Kazan: *Izd-vo Kazanskogo un-ta*, 1967. S. 219 (in Russ.).
8. Maslikova M.A., Chemodanov D.I. O termodinamicheskikh harakteristikah nekotoryh fosfatov medi. *Zhurn. fiz. him.* 1972, 46(7), 1878 (in Russ.).
9. Maslikova M.A., Chemodanov D.I. Produkty tverdeniya v sisteme $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. *Neorg. mater.* 1971, 7(10), 1773–1774 (in Russ.).
10. Korf D.M., Sugakevich I.P. Izuchenie rastvorimosti v sisteme $\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. *Zhurn. neorg. him.* 1962, 7(3), 698–699 (in Russ.).
11. Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siritwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12th Graduate Research Conference. Khon Kaen University*. 2011, P. 301–306.
12. Shouwen J., Daqi W., Xinjun G., Xianhong W., Jianzhong Zh. Poly[octaaquadi-mu-phosphato-trinickel(II)]. *Acta Crystallogr. E.* 2008, 64(1), 259.
13. Sychev M.M., Komlev V.G. Tverdenie zhelezo-, kobal't- i nikel'-fosfatnyh cementov. *Neorg. mater.* 1971, 7(9), 1612–1615 (in Russ.).
14. Shchegrov L.N., Pechkovskiy V.V., Eshchenko L.S. Termicheskaya degidratatsiya $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1969, 184(2), 391–394 (in Russ.).
15. Tyuleneva G.E., Amirova S.A., Pechkovskij V.V. Issledovanie himicheskikh prevrashchenij ortofosfatov zheleza, kobal'ta i nikelya pri nagrevanii. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnol.* 1967, 10(8), 898–901 (in Russ.).