

УДК 542.973:546.56'742'185-383

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., ст. викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Кузнєцова А.О., асп.; Гурч А.В., студ.; Гернешій Я.М., маг.

## ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,  
м. Ужгород, Україна; e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

Синтезовано індивідуальні ортофосфати купруму (II) та нікелю (II) та розроблено нову методику синтезу й одержано нову складну каталітичну систему на їх основі типу  $xCu_3(PO_4)_2 \cdot yNi_3(PO_4)_2 - 50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$ , яка володіє прогнозованими оптимальними кислотними властивостями поверхні та відповідними активними центрами. Досліджені кислотні властивості поверхні одержаних індивідуальних фосфатів купруму (II) та нікелю (II) і складних купрум-нікельфосфатних каталітичних систем та розподіл активних центрів на ній. Вивчено особливості впливу умов синтезу та температури на склад, структуру та кислотні властивості поверхні одержаних каталізаторів, а також природу і характер формування активних центрів різної сили. Встановлено, що прожарювання нової синтезованої купрум-нікельфосфатної каталітичної системи в досліджуваному інтервалі температур (120-700°C) дає змогу не тільки здійснити повну дегідратацію одержаного кристалогідрату, але й сприяє поступовій зміні величини поверхневої кислотності. Це обумовлює формування на поверхні синтезованої складної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$  кислотних активних центрів відповідної сили. Підтверджено промотуючу роль іонів нікелю  $Ni^{2+}$  в структурі купрумфосфатного каталізатора та встановлена наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованої складної каталітичної системи. Одержано новий активний і дешевий кислотний складний каталізатор –  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$ , який володіє необхідною структурою, оптимальними кислотними властивостями поверхні, відповідними активними центрами, тому може бути використаний для дослідження в хімічній промисловості в якості активного і ефективного каталізатору парціального окиснення вуглеводнів в цінні продукти.

**Ключові слова:** каталізатор; гетерогенний каталіз; фосфати; складні оксиди; окиснення; n-алкани; вуглеводні; етан; етилен.

### Вступ

Парціальне окиснення насичених вуглеводнів, зокрема, компонентів природного газу, відіграє особливо важливу роль у сучасній хімічній промисловості. Це зумовлено тим, що значна кількість важливих продуктів та напівпродуктів для органічного синтезу в хімічній промисловості одержується саме шляхом гетерогенного селективного перетворення n-алканів.

Особливо перспективним напрямком сучасної газо- та нафтопереробки є одержання етилену внаслідок широкого спектру його практичного використання. Тому це потребує розробки нових активних

та недорогих каталізаторів для даного процесу. При цьому вартість одержаних гетерогенних каталізаторів повинна залишатись невисокою, відповідаючи комерційним вимогам.

Літературні дані свідчать, що застосування саме складних оксидних каталізаторів дає змогу ефективно здійснювати процес парціального окиснення етану. До них належать і фосфати d-металів, які зарекомендували себе в якості ефективних каталізаторів парціального окиснення n-алканів [1-5].

Тому дослідження залежності різних фізико-хімічних параметрів від складу та структури ортофосфатних каталізаторів дає

змогу ґрунтовно підійти до пошуку та розробки методів їх прогнозованого синтезу. А також одночасно створити необхідні умови для процесу формування оптимальних поверхневих комплексів для одержання нових дешевих, активних і високо-селективних каталізаторів.

Особливо важливою і необхідною властивістю каталізаторів парціального окиснення *n*-алканів є кислотність їх поверхні [6].

Тому метою даної роботи було одержання нового активного і дешевого складного оксидного купрум-нікель-фосфатного каталізатора шляхом модифікації фосфату купруму (II) йонами нікелю  $\text{Ni}^{2+}$  з прогнозованими структурними і фізико-хімічними параметрами, дослідити його кислотні властивості поверхні та розподіл активних центрів на ній.

#### Методика експерименту

Синтез вихідних ортофосфату купруму (II)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  і ортофосфату нікелю (II)  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та складної каталітичної системи на їх основі  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  здійснювали згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [2, 3].

Величину сумарної кислотності поверхні одержаних каталізаторів (бренстедівську та льюїсівську) визначали методом Джонсона [7] в присутності індикаторів Гаммета. Точність визначення становила  $\pm 0,001$  ммоль/г.

#### Результати та їх обговорення

Внаслідок розробленої нами методики синтезу шляхом модифікації вперше одержано нову складну купрум-нікельфосфатну каталітичну систему  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Водночас при цьому встановлено, що синтезований бінарний повітряно-сухий зразок є чітко вираженою гідратованою формою складного фосфатного каталізатора з вихідним складом  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [8, 9].

Попередні експериментальні дослідження свідчать [1-5, 7, 10-12], що в процесі синтезу фосфатних каталізаторів, важливий

вплив на їх кислотні властивості поверхні виявляє і процес термічної обробки зразків. Це обумовлено тим, що, крім процесу модифікації, він теж суттєво впливає на особливості та характер формування структури самого каталізатору. Також відомо, що ортофосфати металів, за винятком кислих солей, не володіють власною кислотністю, а набувають кислотних властивостей тільки після відповідної термічної обробки [1-5]. Таким чином, змінюючи умови синтезу та процесу термічної обробки гетерогенного каталізатора, можна безпосередньо впливати на його склад, структуру та відповідні фізико-хімічні параметри.

Тому для дослідження впливу на процес формування структури каталізатора та його кислотні властивості, крім модифікації вихідного зразка, ще й температурного фактору, всі синтезовані фосфатні каталізатори: як вихідні ( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ), так і модифіковані на їх основі, прожарювали в інтервалі температур від  $120^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  та визначали їх відповідну загальну кислотність поверхні, а також розподіл концентрації кислотних центрів по силі на ній.

Одержані експериментальні дані щодо визначення поверхневої кислотності  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  та розподілу концентрації кислотних центрів по їх силі підтверджують, що синтезований індивідуальний вихідний фосфат купруму (II) володіє необхідними кислотними властивостями. Зокрема, особливо інтенсивно він змінює забарвлення індикаторів Гаммета з величиною  $\text{pK}_a$ , які знаходяться в інтервалі від +6,8 до +0,8. Водночас процес термічної обробки зразка суттєво впливає і на сам характер кривої його поверхневої кислотності та розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі. Так внаслідок поступового нагрівання повітряно-сухого зразка синтезованого фосфату купруму (II) по мірі підвищення температури прожарювання від  $120^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  сумарна концентрація кислотних центрів з силою  $+6,8 < \text{H}_0 < -8,1$  спочатку поступово зростає, досягаючи максимальних значень в інтервалі  $400-500^\circ\text{C}$ , а потім починає знижуватись. Максимальна величина кислотності синтезованого зразка  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  досягає  $2,64$  ммоль/г (при  $500^\circ\text{C}$ ). При цьому величина загальної кислотності одержаного

індивідуального фосфату купруму (II) змінюється від 1,77 ммоль/г (при 20°C) до 1,3 ммоль/г при досягненні кінцевої температури обробки 700°C.

Визначення поверхневої кислотності та розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі для синтезованого індивідуального вихідного ортофосфату нікелю (II) свідчать, що він теж володіє кислотними властивостями. Проте характер його кривої кислотності дещо відрізняється від індивідуального купрум (II) фосфатного зразка, так як проходить через точку максимуму при нижчій температурі – 400°C, досягаючи величини 0,83 ммоль/г. Проте прожарювання ортофосфату нікелю при вищих температурах (500–700°C) обумовлює перехід його кристалогідратної структури у безводну сіль  $Ni_3(PO_4)_2$ . Тому це сприяє і поступовому зниженню загальної поверхневої кислотності нікельфосфатного каталізатора в зазначеному температурному інтервалі до 0,68 ммоль/г при кінцевій температурі прожарювання 700°C.

Як свідчать одержані дані вивчення кислотних властивостей синтезованої складної бінарної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи, в процесі модифікування фосфату купруму (II) іонами нікелю  $Ni^{2+}$  одержано нові складні кислотні каталізатори. Так введення в структуру фосфату купруму (II), зокрема, еквівалентної кількості нікель (II) фосфату (зразок  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$ ), сприяє різкому підвищенню загальної поверхневої кислотності. Водночас характер кривої залежності величини кислотності від зміни температури залишається аналогічним обом індивідуальним вихідним ортофосфатам  $Cu_3(PO_4)_2$  і  $Ni_3(PO_4)_2$  та проходить через точку максимуму.

Узагальнюючі результати дослідження величини поверхневої кислотності та розподіл активних кислотних центрів за їх силою в залежності від температури термообробки на зазначеному складному бінарному купрум-нікельфосфатному

каталізаторі ( $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$ ) приведені на рис. 1-3 та в табл. 1.

Одержані експериментальні дані щодо розподілу концентрації кислотних центрів по їх силі на поверхні каталізатора  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$  в процесі прожарювання зазначені на рис. 1. Вони свідчать про наявність на поверхні синтезованого купрум-нікельфосфатного зразка активних центрів різної сили та зміну їх концентрації внаслідок термічної обробки. А також підтверджують, що внаслідок модифікації фосфату купруму (II) іонами нікелю  $Ni^{2+}$  спостерігається суттєве зростання концентрації всіх кислотних центрів різної сили, порівняно з вихідними ортофосфатами  $Cu_3(PO_4)_2$  і  $Ni_3(PO_4)_2$ . Особливо підвищується вміст саме слабких бренстедівських кислотних активних центрів та активних центрів середньої сили, які безпосередньо їй відповідають за парціальне перетворення етану в цінні продукти [1-7, 10-16].

Результати дослідження впливу температури термообробки на розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі на поверхні складного каталізатора  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$  приведені на рис.2. Вони свідчать, що для переважної більшості кислотних центрів на одержаному складному купрум-нікельфосфатному каталізаторі максимальна їх концентрація спостерігається при температурі 600°C. При кінцевій температурі термообробки (700°C) для всіх кислотних центрів різної сили в інтервалі від +6,8 до –8,1 концентрація кислотних центрів різко знижується внаслідок переходу синтезованого складного фосфатного каталізатора в безводну сіль.

Це ще раз додатково підтверджує вагомий вплив вмісту води в структурі каталізатора на величину його поверхневої кислотності та концентрацію кислотних центрів на ній, аналогічно як і на інших раніше досліджених індивідуальних та складних ортофосфатах [1-5, 7, 11, 12].

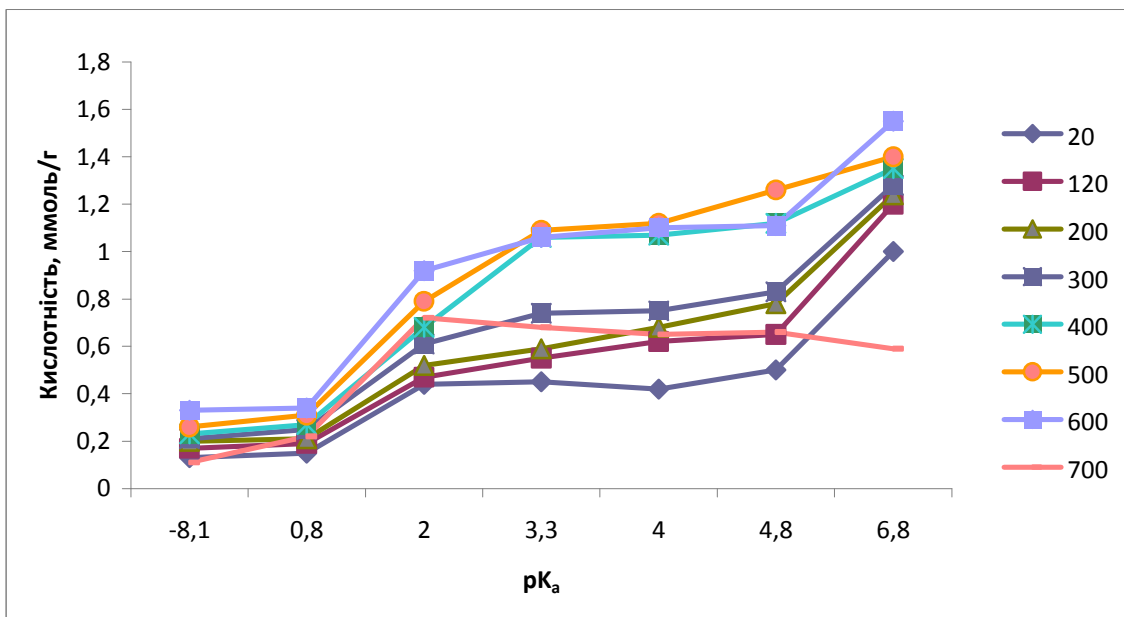


Рис. 1. Розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі на поверхні каталізатора 50%  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в процесі прожарювання.

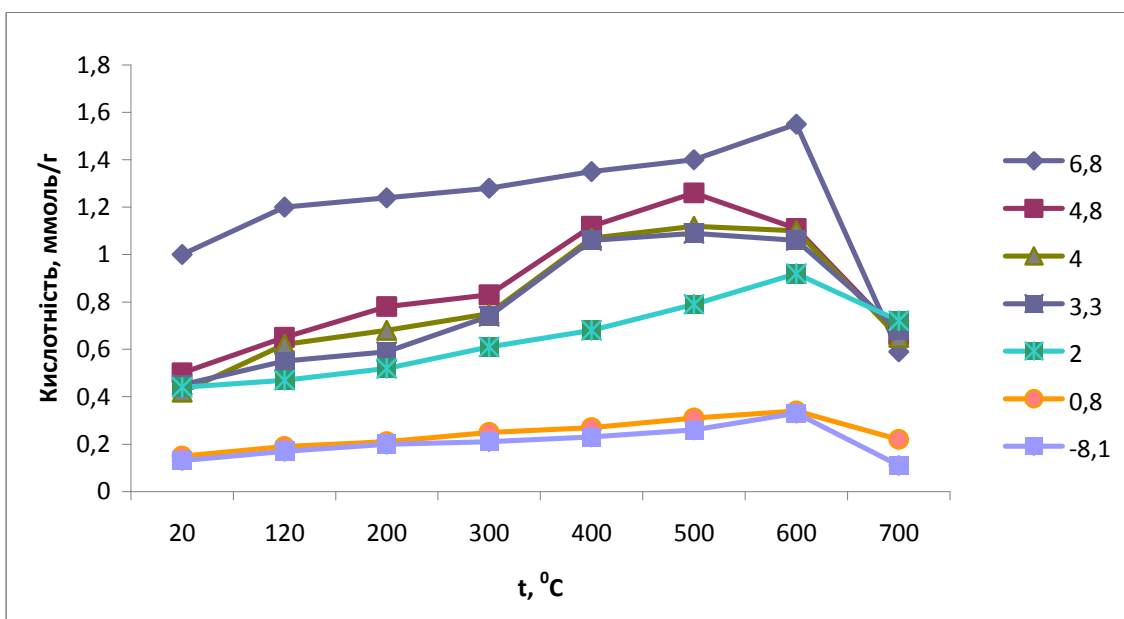


Рис. 2. Вплив температури термообробки на розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі на поверхні каталізатора 50%  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Узагальнюючі результати дослідження зміни сумарної кислотності поверхні каталізатора  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі в процесі термообробки наведені в

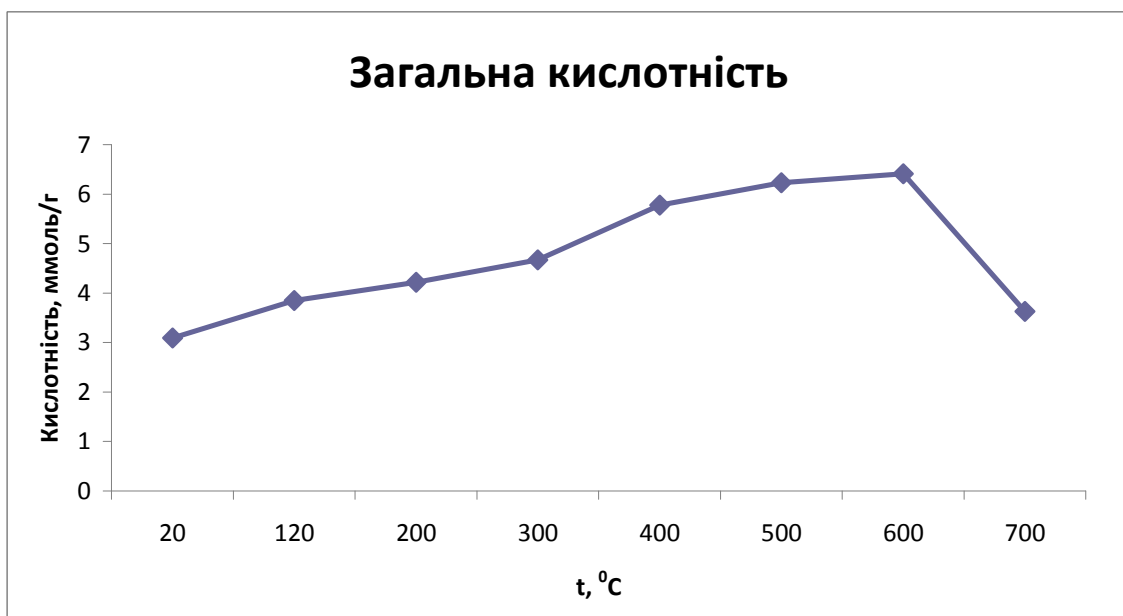
табл. 1. Одержана залежність загальної кислотності поверхні зазначеного складного бінарного купрум-нікельфосфатного каталізатора від температури термообробки приведена на рис. 3.

**Таблиця 1.** Зміна сумарної кислотності поверхні каталізатора  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$  та розподіл концентрації кислотних центрів по їх силі в процесі термообробки

t, °C	Концентрація кислотних центрів при rK <sub>a</sub> різних індикаторів, ммоль/г							Весь інтервал Н <sub>0</sub> , ммоль/г
	+6,8	+4,8	+4,0	+3,3	+2,0	+0,8	-8,1	
Повітряно-сухий	1,0	0,5	0,42	0,45	0,44	0,15	0,13	3,09
120	1,2	0,65	0,62	0,55	0,47	0,19	0,17	3,85
200	1,24	0,78	0,68	0,59	0,52	0,21	0,2	4,22
300	1,28	0,83	0,75	0,74	0,61	0,25	0,21	4,67
400	1,35	1,12	1,07	1,06	0,68	0,27	0,23	5,78
500	1,4	1,26	1,12	1,09	0,79	0,31	0,26	6,23
600	1,55	1,11	1,1	1,06	0,92	0,34	0,33	<b>6,41</b>
700	0,59	0,66	0,65	0,68	0,72	0,22	0,11	3,63

Вони свідчать, що як і прогнозувалось, внаслідок модифікації купрумфосфатного каталізатора іонами  $Ni^{2+}$  по мірі введення еквівалентної кількості ортофосфату нікелю (II) в структуру  $Cu_3(PO_4)_2$  величина поверхневої кислотності різко зростає на поверхні одержаного зразка складної каталітичної системи типу  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$ . При цьому

характер його кривої кислотності має свої особливості, порівняно з індивідуальними ортофосфатами купруму (II) та нікелю (II). Зокрема, спостерігається зміщення точки максимуму в область вищих температур і становить  $600^\circ C$ . При цьому величина загальної кислотності різко підвищується, досягаючи 6,41 ммоль/г, порівняно з вихідними фосфатами  $Cu_3(PO_4)_2$  і  $Ni_3(PO_4)_2$ .

**Рис. 3.** Залежність загальної кислотності поверхні каталізатора  $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$  від температури термообробки.

Навіть при кінцевій температурі прожарювання ( $700^\circ C$ ) на синтезованому зразку вона, порівняно з вихідним купрум (II) ортофосфатом  $Cu_3(PO_4)_2$ , зростає в три рази і становить 3,63 ммоль/г, а порівняно з

індивідуальним ортофосфатом нікелю (II)  $Ni_3(PO_4)_2$  перевищує її величину більше, ніж в п'ять разів. Таким чином аналіз експериментальних даних свідчить про наявність чітко вираженого синергетичного

ефекту обох вказаних ортофосфатів щодо величини поверхневої кислотності в структурі синтезованої складної бінарної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи. Водночас оптимальна температура термообробки в процесі синтезу даної каталітичної системи становить 600°C.

Такий характер зміни поверхневої кислотності є результатом поступового виділення води зі структури і зміни фазового стану купрум-нікельфосфатного зразка, що добре узгоджується і з результатами [2, 3, 7, 11, 12]. Оскільки кислотні властивості поверхні обумовлені специфічною взаємодією молекул води з центральним атомом каталізатора [1-6], а кількість молекул води, які відповідають за утворення брэнстедівських активних центрів в структурі зразка, внаслідок термічної обробки твердої фази відповідно знижується, тому це й призводить при прожарюванні (у вказаному інтервалі температур 120-700°C) до переходу структури синтезованого складного фосфату у безводну сіль та зниження загальної кислотності поверхні купрум-нікельфосфатного каталізатора.

Таким чином підтверджено, що крім модифікації, як і передбачалось, термічна обробка теж виявляє суттєвий вплив на кислотні властивості складної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи. Оскільки кислотність поверхні має вирішальний вплив на селективність контактів, тому слід очікувати, що синтезована фосфатна тверда фаза володітиме і ефективними каталітичними властивостями [1-5, 14, 15].

Узагальнюючи одержані результати дослідження кислотних властивостей синтезованого зразка та інших його фізико-хімічних параметрів [8, 9], можна зазначити, що при вибраних умовах синтезу нами одержаний новий активний і дешевий складний оксидний каталізатор – купрум-нікельфосфатна каталітична система  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , яка володіє прогнозованими фізико-хімічними та оптимальними кислотними властивостями поверхні, а також відповідними активними центрами на ній. Наявність всіх необхідних параметрів: високої хімічної і термічної стійкості, розвинутої поверхні, активних кислотних центрів відповідної сили дає змогу

ефективно використовувати синтезований новий кислотний каталізатор для дослідження в хімічній промисловості в якості активного і ефективного каталізатору парціального окиснення *n*-алканів в цінні продукти, зокрема, й перетворення етану в етилен [1-5, 14-16]. Водночас одержані результати сприятимуть подальшій розробці наукової теорії прогнозованого підбору каталізаторів для процесів перетворення вуглеводнів [1, 4, 7, 13, 14].

## Висновки

Синтезовано індивідуальні ортофосфати купруму (II) та нікелю та розроблено нову методику синтезу й одержано нову складну каталітичну систему на їх основі типу  $x\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 - 50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , яка володіє прогнозованими оптимальними кислотними властивостями поверхні та відповідними активними центрами. Досліджені кислотні властивості поверхні одержаних індивідуальних фосфатів купруму (II) та нікелю і складних купрум-нікельфосфатних каталітичних систем та розподіл активних центрів на ній. Вивчено особливості впливу умов синтезу та температури на склад, структуру та кислотні властивості поверхні одержаних каталізаторів, а також природу і характер формування активних центрів різної сили. Підтверджено промотуючу роль йонів нікелю  $\text{Ni}^{2+}$  в структурі купрумфосфатного каталізатора та встановлена наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованої складної каталітичної системи. Одержано новий активний і дешевий кислотний складний каталізатор -  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , який володіє необхідною структурою, оптимальними кислотними властивостями поверхні, відповідними активними центрами, тому може бути використаний для дослідження в хімічній промисловості в якості активного і ефективного каталізатору парціального окиснення насичених вуглеводнів в цінні продукти, зокрема, й перетворення етану в етилен.

### Список використаних джерел

- 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.
- 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.
- Секереш К.Ю. Вивчення фізико-хімічних властивостей і каталітичної активності фосфатних каталізаторів в реакції окиснення метану: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, Ужгород, Україна, 1978.
- Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР. Киев, Украина, 1990.
- 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.
- Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы.* 1980, 18, 66–75.
- Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. Дослідження кислотних властивостей складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія».* 2019, 42(2), 81–90.
- 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

- $x\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія».* 2018, 1(39), 71–76.
- Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. *Катализ и катализаторы.* 1998, 151–152.
  - Боресков Г.К. Парциальное каталитическое окисление органических соединений молекулярным кислородом Механизм катализа: сб. статей Акад. наук СССР, Сиб отд-ние, Ин-т катализа. Новосибирск: *Наука*, 1984. Ч.1. С. 10–12.
  - Jang Bong Jen, John H. Zunsford Jen The role of  $\text{O}^{2-}$  ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509.
  - Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Кисельов О.В. Осуществление гетерогенного каталитического процесса в нестационарном режиме *Докл. АН СССР.* 1977, 237(1), 160–163.
  - Голодец Г.И. О принципах подбора катализаторов для некоторых процессов неполного окисления органических веществ. *Докл. АН СССР.* 1969, 184 (8), 1334–1337.
  - Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Київ: *Наукова думка*, 1977. С. 173.
  - Keijiro Otsuka, S.A-A. Anorg Ahmed. Role of oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxigens. *Chim. asta.* 1987, 1, 123–128.
  - Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $\text{C}_1\text{-C}_4$  вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія».* 1997, 2, 81–86.

Стаття надійшла до редакції: 04.11.2022.

## RESEARCH OF ACID PROPERTIES OF COMPLEX OXIDE CATALYST

### $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

**Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V., Herneshii Y.M.**

*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;*

*e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Individual orthophosphates of copper (II) and nickel (II) were synthesized and a new method of synthesis was developed, and a new complex catalytic system based on them of the type  $x\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 - 50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  was obtained, which has the predicted optimal acidic surface properties and the corresponding active centers. The acidic properties of the surface of the obtained individual copper (II) and nickel (II) phosphates and complex copper-nickel phosphate catalytic systems and the distribution of active centers on them were investigated. The peculiarities of

the influence of synthesis conditions and temperature on the composition, structure and acidic properties of the surface of the obtained catalysts, as well as the nature and character of the formation of active centers of different strengths, were studied. It is established that calcination of the new synthesized copper-nickel phosphate catalytic system in the studied temperature range (120-700°C) allows not only to carry out complete dehydration of the obtained crystalline hydrate, but also contributes to a gradual change in the value of surface acidity. This leads to the formation on the surface of the synthesized complex copper-nickel phosphate catalytic system 50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> acidic active centers of appropriate strength. The promoting role of nickel ions Ni<sup>2+</sup> in the structure of the copper-phosphate catalyst was confirmed and the presence of a synergistic effect of both these phosphates on the value of acidity in the structure of the synthesized complex catalytic system was established. A new active and cheap acidic complex catalyst – 50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, which has the necessary structure, optimal acidic surface properties, and appropriate active centers, has been obtained; therefore, it can be used for research in the chemical industry as an active and efficient catalyst for the partial oxidation of hydrocarbons into valuable products.

**Keywords:** catalysts; heterogeneous catalysis; phosphates; complex oxides; oxidation; n-alkanes; hydrocarbons; ethane; ethylene.

### 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.
2. Golub N.P. Zakonomirnosti katalitychnogo 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.).
3. Sekeresh K.Iu. Vyvchennia fizyko-khimichnykh vlastyvostei i katalitychnoi aktyvnosti fosfatnykh katalizatoriv v reaktsii okysnennia metanu: *Avtoref. dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.04, Uzhhorod, Ukraina*, 1978 (in Ukr.).
4. Gomonay V.I. Fiziko-khimicheskiye osnovy podbora geterogennykh katalizatorov partsialnogo okisleniya n-alkanov: *Avtoref. dis. ... dokt. khim. nauk: 02.00.04, IFKh AN USSR. Kiyev. Ukraina*. 1990 (in Russ.).
5. 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.
6. Golodets G.I. Rol kislotnykh svoystv poverkhnosti v reaktsiyakh geterogennogo kataliticheskogo okisleniya. *Kataliz i katalizatory*. 1980. 18. 66–75 (in Russ.).
7. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Homonai V.I. Doslidzhennia kyslotnykh vlastyvostei skladnoi manhan-nikelfosfatnoi katalitychnoi systemy. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 2019, 42(2), 81–90 (in Ukr.).
8. Golub Ye.O., Golub N.P., Gomonai V.I., Kozma A.A., Halushkai Y.V., Foros N.M., Hlebena H.F. Oderzhannia skladnoi katalitychnoi systemy typu xCrPO<sub>4</sub>·yNi<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ta doslidzhennia yii kyslotnykh vlastyvostei poverkhni. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 2018, 1(39), 71–76 (in Ukr.).
9. Buyanov R.A. Nauchnye osnovy prigotovleniya i tekhnologii katalizatorov. *Kataliz i katalizatory*. 1998, 151–152 (in Russ.).
10. Boreskov G.K. Partsialnoe kataliticheskoe okisleniye organicheskikh soedineniy molekulyarnym kislorodom Mekhanizm kataliza: sb. statey Akad. nauk SSSR. Sib otd-niye. In-t kataliza. Novosibirsk: *Nauka*, 1984. Ch.1. S. 10–12 (in Russ.).
11. Jang Bong Jen, John H. Zunsford Jen The role of O<sup>2</sup> ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509.
12. Boreskov G.K., Matros Yu.Sh., Kiselov O.V. Osushchestvleniye geterogennogo kataliticheskogo protsessa v nestatsionarnom rezhime *Dokl. AN SSSR*. 1977. 237(1). 160–163 (in Russ.).
13. Golodets G.I. O printsipakh podbora katalizatorov dlya nekotorykh protsessov nepolnogo okisleniya organicheskikh veshchestv. *Dokl. AN SSSR*. 1969. 184 (8). 1334–1337 (in Russ.).
14. Golodets G.I. Geterogenno-kataliticheskiye reaktsii s uchastiyem molekulyarnogo kisloroda. Kyiv: *Naukova dumka*, 1977. S. 173 (in Russ.).
15. Keijiro Otsuka, S.A-A. Anorg Ahmed. Role of oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxides. *Chim. asta*. 1987, 1, 123–128.
16. Gomonai B.I. Shliakhy partsialnoho peretvorennya C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> vuhlevodniv. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 1997, 2, 81–86 (in Ukr.).