

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., ст. викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Глебена Г.Ф., студ.; Михальчук Г.М., студ.; Кузнєцова А.О., асп.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНОЇ МАНГАН- НІКЕЛЬФОСФАТНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІЙНОГО ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

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

Синтезовано індивідуальні фосфатні каталізатори  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Розроблено нову методику синтезу й одержано нову складну каталітичну систему  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  на їх основі, яка володіє прогнозованими фізико-хімічними властивостями. Вміст зазначених фосфатів у структурі каталізатора змінювали в інтервалі 0,5 - 99,5 мас.%. Встановлено, що умови синтезу каталізаторів суттєво впливають на процес формування складу, структури та відповідних фізико-хімічних параметрів синтезованих каталізаторів. На термограмі диференційного термічного аналізу індивідуального манган-фосфатного каталізатору спостерігаються три ендоефекти при 148 °С, 220 °С і 353 °С та один екзоефект при 460 °С. На термограмі індивідуального  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  спостерігаються два ендоефекти при 210 °С і 372 °С та один екзоефект при 803 °С. Для синтезованих подвійних манганвмісних систем характерна суттєва відмінність кривих ДТА для зразків К-1 – К-7. Усі одержані повітряно-сухі зразки є кристалогідрами з різною кількістю молекул води. В структурі одержаної серії складних манган-нікельфосфатних каталізаторів містяться різні форми води. Процес дегідратації сприяє її виділенню зі структури зразків та призводить до виникнення характерних ендотермічних ефектів. На всіх синтезованих складних зразках спостерігається перехід манган (II) ортофосфату в його пірофосфат при досягненні кінцевої температури термообробки. Прожарювання зразків синтезованих каталізаторів вище 700 °С призводить до їх повної дегідратації з утворенням безводних солей. Результати ДТА для всіх синтезованих манган-нікельфосфатних зразків добре узгоджуються з їх результатами РФА, ІЧ-спектроскопії й поверхневої кислотності. Вони підтвердили правильний вибір модифікуючого іона для покращення структури і фізико-хімічних параметрів манган (II) фосфатного каталізатора. Можна прогнозувати, що синтезовані нові складні оксидні каталізатори проявлятимуть покращені каталітичні властивості (активність та селективність) у процесах парціального окиснення n-алканів у цінні продукти.

**Ключові слова:** каталіз; каталізатор; каталітичні системи; складні оксиди; гетерогенний каталіз; фосфати; окиснення; n-алкани; вуглеводні; етан; етилен; диференційний термічний аналіз.

### Вступ

За останній період особливо перспективним і важливим напрямком сучасного каталізу є вирішення проблеми хімічної переробки компонентів природного газу ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алканів), супутніх газів та газів нафтопереробки в цінні продукти для різних

галузей як нових альтернативних джерел цінної вуглеводневої сировини для промисловості. Проте висока вартість природного газу на сьогодні в світі потребує пошуку шляхів саме раціонального та найбільш ефективного його використання.

Водночас, завдяки географічному

розташуванню України, на території нашої держави містяться великі запаси родовищ природного газу, а також одержуються значні обсяги супутніх газів в зонах нафтовидобутку та газів нафтопереробки в промисловості. Тому саме хімічне перетворення цієї перспективної вітчизняної вуглеводневої сировини у важливі продукти та напівпродукти органічного синтезу (ненасичені вуглеводні, спирти, альдегіди, карбонові кислоти та ін.) дасть змогу Україні зайняти гідне місце серед сучасних країн-постачальників цінних продуктів для хімічної та інших галузей промисловості. Це сприяло б суттєвому зростанню вітчизняної економіки та стало додатковим засобом та джерелом розвитку й фінансової стабільності нашої держави.

Однак вирішення даної проблеми вимагає створення нових дешевих та ефективних гетерогенних каталізаторів. Вони повинні володіти прогнозованими фізико-хімічними параметрами для даного процесу та давати змогу знижувати водночас і собівартість кінцевої продукції на виробництві.

Як показали попередні дослідження, в якості найбільш ефективних, оптимальних і недорогих каталізаторів м'якого перетворення насичених вуглеводнів зарекомендували себе фосфати перехідних d-металів Періодичної системи, оскільки належать до складних оксидних систем [1, 2]. Проте внаслідок відсутності єдиної теорії прогнозованого підбору каталізаторів для процесів парціального окиснення n-алканів із заданими властивостями, особливу роль відіграють особливості та закономірності процесу формування їх фізико-хімічних та каталітичних параметрів в залежності від методу та умов синтезу самого каталізатора [1-3].

Таким чином склад, структура та відповідні фізико-хімічні властивості каталізаторів, що обумовлюватимуть один одного, стають вирішальними факторами. Одним з важливих методів сучасного фізико-хімічного аналізу, який дає змогу виявити особливості структурних перетворень гетерогенних каталізаторів при їх термообробці в процесі синтезу, є диференційний термічний аналіз (ДТА).

Метою даної роботи було синтезувати нові складні манган-нікельфосфатні кислотні каталітичні системи типу  $xMn_2P_2O_7 \cdot yNi_3(PO_4)_2$  й дослідити їх методом диференційного термічного аналізу для з'ясування особливостей впливу умов синтезу каталізаторів на процес формування їх складу, структури та відповідних фізико-хімічних параметрів.

### Методика експерименту

Складні кислотні оксидні фосфорвміщуючі каталітичні системи на основі  $Mn_2P_2O_7$  синтезували шляхом модифікації його іонами  $Ni^{2+}$  для одержання у вигляді  $xMn_2P_2O_7 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ . Синтез здійснювали за методикою, розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет». При цьому застосовували метод співосадження з відповідних нітратних солей [2]. Вміст зазначених фосфатів у структурі каталізатора варіювали в інтервалі 0,5 - 99,5 мас.%. Для глибокого порівняльного аналізу модифікуючого впливу іонів  $Ni^{2+}$  на склад, структуру та властивості  $Mn_2P_2O_7$  також синтезували вихідні індивідуальні каталізатори  $Mn_2P_2O_7$  та  $Ni_3(PO_4)_2$ . Зазначені фосфати одержували за аналогічною методикою [2]. Далі всі синтезовані індивідуальні каталізатори та складні каталітичні системи на їх основі відмивали, висушували на повітрі та піддавали термообробці при різних температурах від 110 °С до 700 °С. Одержані зразки вивчали до та після термообробки. Це дозволяло дослідити їх стійкість та вплив термічної обробки на процес формування структури й відповідних фізико-хімічних параметрів.

Диференційний термічний аналіз синтезованих манган-нікельфосфатних каталітичних систем здійснювали за традиційною методикою [4]. Еталоном слугував прожарений оксид алюмінію, а репером – калій нітрат. Швидкість нагрівання та охолодження зразків складала 10 град/хв. Процес нагрівання досліджуваних речовин здійснювали до температури 900 °С.

### Результати та їх обговорення

Синтезовані каталізатори: два індивідуальні  $Mn_2P_2O_7$ ,  $Ni_3(PO_4)_2$  та сім складних каталітичних систем на їх основі

утворились у вигляді твердих фаз. Назва та їх склад наведені 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	Позначення зразка	Склад каталізатора, 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	$0,5\% \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Одержані результати диференційного термічного аналізу вихідних каталізаторів показали, що обидва індивідуальні фосфати Мангану (II) та Нікелю (II) є кристалогідратними сполуками. Для них спостерігається наявність екзотермічних та ендотермічних ефектів на відповідних термограмах, обумовлених формуванням їх структури в процесі термічної обробки. Зокрема, в результаті дослідження встановлено, що на термограмі ДТА індивідуального манган-фосфатного каталізатору спостерігаються три ендоефекти при  $148^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  і  $353^\circ\text{C}$  та один незначний екзоефект при  $460^\circ\text{C}$ , який відповідає переходу манган (II) ортофосфату у відповідний пірофосфат. При нагріванні відбувається поступова втрата кристалізаційної води [5-7], розклад амонійфосфату мангану [8] з виділенням аміаку. Внаслідок цього відбувається перебудова ортофосфат-аніону [5] в пірофосфат-аніон [5, 9].

Водночас, на термограмі індивідуального фосфату нікелю теж спостерігаються два ендоефекти при  $210^\circ\text{C}$  і  $372^\circ\text{C}$  та один екзоефект (при  $803^\circ\text{C}$ ). Формули кінцевих продуктів дегідратації зразків синтезованих індивідуальних каталізаторів відповідали очікуваному стехіометричному складу  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Узальнюючі результати диференційно-термічного аналізу одержаної складної бінарної каталітичної манган-нікельфосфатної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  наведені на рис. 1. Вони свідчать, що всі синтезовані модифіковані каталітичні системи мають криві ДТА, які

дещо відрізняються як між собою, так і від індивідуальних  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  й  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . При цьому всі синтезовані повітряно-сухі каталітичні системи, аналогічно до індивідуальних каталізаторів, є кристалогідратами. Для всіх синтезованих складних систем К-1 – К-7 встановлено наявність різних форм води, які входять до їх складу: адсорбційної, структурної, кристалізаційної. Виділення ж їх зі структури одержаних каталізаторів супроводжується відповідними термoeфектами.

Одержані результати ДТА показують (рис. 1), що каталізатор К-1 за своїм складом ( $99,5\% \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) найближчий до вихідного кристалогідрату манган (II) ортофосфату, тому спостерігається певна аналогія щодо термічної поведінки цих двох зразків. Зокрема, на термограмі нагрівання складного каталізатора К-1 спостерігаються три чітко виражені ендотермічні ефекти з мінімумами на кривій нагрівання при  $146^\circ\text{C}$ ,  $221^\circ\text{C}$  та  $350^\circ\text{C}$ . Згідно з добре відомими даними Вартанова та ін., згаданими в [5], незначна втрата води із вихідного гексагідрату манган (II) ортофосфату відбувається вже при  $55^\circ\text{C}$ . Найбільш інтенсивно процес зневоднення  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з втратою більше половини кристалізаційної води ( $\sim 3,6$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) відбувається до температури  $230^\circ\text{C}$ . Рис.1 підтверджує, що каталізатор К-1 веде себе подібно й до температури  $221^\circ\text{C}$  також зазнає часткової дегідратації, що добре підтверджують відповідні ендоефекти.

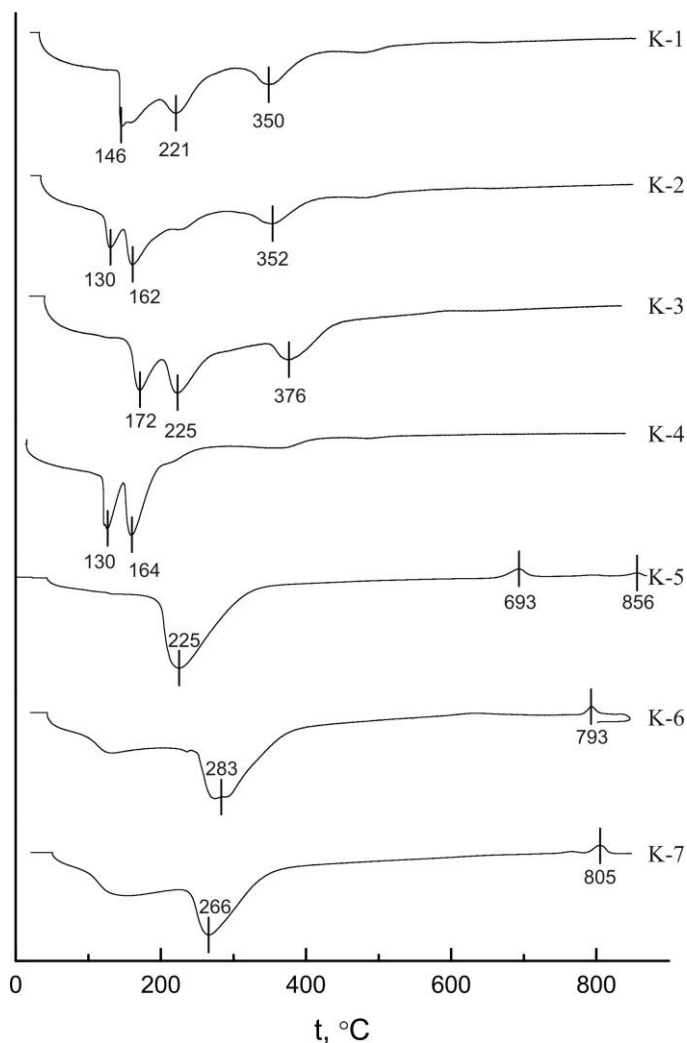


Рис. 1. Термограми ДТА зразків складної каталітичної манган-нікельфосфатної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (зразки K-1 – K-7).

За Вартановим та ін. (див. публікацію [5]), індивідуальний гексагідрат втрачає решту молекул зв'язаної води до температури  $510^\circ\text{C}$ . Незначні кількості вологи (0,1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) переходять у газову фазу в інтервалі  $510\text{-}630^\circ\text{C}$ . При цьому на даному каталізаторі переважна більшість залишкової кристалізаційної води видаляється при  $350^\circ\text{C}$ , що підтверджує значний за площею ендоефект (рис.1). Зародки кристалічної безводної фази  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  з'являються при температурах  $510\text{-}630^\circ\text{C}$ . Однак, як видно з рис.1, цей процес, внаслідок модифікації іонами  $\text{Ni}^{2+}$ , досить повільний, адже у нашому випадку не супроводжується появою чіткого екзоэффекту. Для помітної кристалізації  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  зневоднену аморфну фазу потрібно витримувати при  $630^\circ\text{C}$  протягом тривалого часу – 15 годин.

В умовах реалізації термографування каталізатор K-1 перебував при температурі, вищій за  $630^\circ\text{C}$  менше 30 хвилин, що не дозволило в достатній мірі відбутися процесу його кристалізації. У випадку каталізатора K-1 внесок додаткового нікельвміщуючого компонента є мінімальним та незначним (вміст нікель (II) ортофосфату в зразку K-1 становить 0,5 мас.%), що характеризується відсутністю видимих особливостей на кривій нагрівання. Проте саме завдяки його присутності  $(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2)$  в структурі манганфосфатного зразка одержаний каталізатор K-1 вже може проявляти суттєво вищу поверхневу кислотність, більшу концентрацію активних центрів на ній та відповідно кращу каталітичну активність в процесах окиснення вуглеводнів.

Каталізатори К-2, К-3 і К-4 мають значну схожість у термограмах ДТА щодо зразка К-1. Вони також характеризуються трьома ендоефектами. Перший з них для зразків К-2 і К-4 теж спостерігається при температурі 130°C. Водночас для зразка К-3 початок першого ендоефекту дещо зміщений в область вищих температур. Вияснення причини даного явища потребує його подальших додаткових досліджень. Проте для третього ендоефекту характерна чітка закономірність для всіх зразків К-1-К-4.

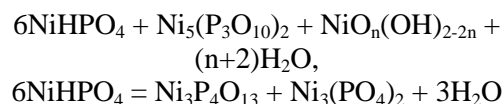
Однак для каталізатора К-5, по мірі підвищення вмісту фосфату нікелю (II) до 75 мас.% в його структурі, на відміну від попередніх зразків (К-1 – К-4), вже спостерігаються два чітко виражені екзотермічні ефекти при 693°C та 856°C. Ці екзоефекти обумовлені фазовими перетвореннями дегідратованої речовини. Водночас, в процесі зневоднення, каталізатор втрачає кристалічність, тому утворені продукти переходять у аморфний стан. Подальше підвищення температури веде до утворення зародків кристалітів ортофосфату нікелю (II) та, очевидно, деякої кількості проміжкових фосфатів (піро- або поліфосфатів). При наближенні до температури 900°C вміст  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в структурі зразка зростає суттєво. Таку температуру, або близьку до неї, варто використовувати для одержання індивідуального нікель (II) ортофосфату в кристалічному стані [10, 11].

Результати ДТА каталізатора К-6 свідчать, що його термограма характеризується двома термічними ефектами: ендотермічним при 283°C та екзотермічним при 805°C. Перший із них обумовлений сумарною втратою значної частини води з октагідрату нікель (II) ортофосфату та гексагідрату манган (II) ортофосфату. Другий термoeфект відповідає частковій кристалізації зневоднених фосфатів.

Зразок К-7 за своїм складом ( $0,5\% \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 99,5\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) найменше відрізняється від вихідного індивідуального гідрату каталізатора  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Завдяки цьому спостерігається суттєва аналогія щодо фізико-хімічних перетворень даних аквамісних фосфатів у процесі нагрівання. Як видно на рис.1, чіткий ендотермічний

ефект з мінімумом при 266°C, супроводжується значною втратою кристалізаційної води, а також утворенням, крім ортофосфату нікелю, й незначних кількостей його пірофосфату. Вміст  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  зростає при подальшому нагріванні зразка. Обидва безводні продукти рентгеноаморфні, практично без зародків кристалічних фаз.

Ендотермічний ефект закінчується при температурі, близькій до 400°C. Згідно з добре відомими даними Щегрова та ін. (див. публікацію [12]), до температур 360-400°C зі структури  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в газоподібну фазу переходить майже 7 моль води. При цьому, із результатів хроматографії (див. [12]) слідує, що приблизно 80% продукту переходить у моногідрат  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а решта – у чотирифазну суміш  $0,5\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NiHPO}_4)_{1-x}(\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5x} \cdot 0,5\text{NiO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  (де  $x=0-1$  та  $n=0-1$ ). За температури 420°C зневоднений продукт є сумішшю три- та тетраполіфосфатів [12]:



При зазначених умовах (420°C) у продукті наявний найвищий вміст піро- (~5,7 %) та поліфосфатів (~0,8 %) [12]. При температурі 805 °C спостерігається єдиний екзотермічний ефект, який можна віднести до процесу часткової кристалізації безводного нікель (II) ортофосфату. Подібно веде себе індивідуальний  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  без домішок манганвміщуючого компонента. Подальше нагрівання зразка до 780°C призводить до повної дегідратації каталізатора та збільшення кількості ортофосфату й відсутнього зменшення часток піро- й поліфосфатів.

При дегідратації даного каталізатора К-7 внесок гідрату манган (II) ортофосфату буде незначним, що обумовлено його малим вмістом. Саме тому на одержаній термограмі не фіксується чіткого перетворення манганфосфату в пірофосфат. Водночас, його присутність у складі зразка сприяє певному зниженню температури перетворень зразка К-7, порівняно з індивідуальним кристалогідратом  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином, узагальнення результатів методу диференційного термічного аналізу

для синтезованих складних каталітичних фосфатних системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  свідчить про суттєву відмінність кривих ДТА для зразків К-1 – К-7. Особливо це яскраво виражено для систем К-5 - К-7, на термограмах яких чітко проявляються екзоэффекти в області 693-856°C. Це дає змогу прогнозувати й особливі фізико-хімічні та каталітичні властивості синтезованих каталітичних систем. Присутність згаданого екзоэффекту може спричинитись формуванням фази, якої немає на інших зрзках. Водночас подальше прожарювання всіх каталізаторів при температурах понад 700°C призводить до повної їх дегідратації. Це підтверджують і результати ІЧ-спектроскопічного аналізу всіх синтезованих зразків..

Результати диференційного термічного аналізу синтезованих зразків добре узгоджуються з результатами їх рентгенівського фазового аналізу [5], ІЧ-спектроскопії, проведеної нами за рекомендаціями [13,14], та даними про вивчення поверхневої кислотності [15] підтвердили правильний вибір модифікуючого іона для покращення структури й фізико-хімічних параметрів манган (II) фосфатних каталізаторів. Встановлено, що умови синтезу каталізаторів особливо впливають на процес формування їх складу, структури та відповідних фізико-хімічних параметрів.

Водночас одержані результати добре узгоджуються з попередніми даними [5, 10, 12,15] та свідчать, що, як і прогнозувалось, при зміні складу манган-нікельфосфатної системи каталітичної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  нами синтезовані нові складні оксидні каталізатори. На їх поверхні утворились особливі хімічні структури, які можуть утворювати поверхневі комплекси, найбільш оптимальні для гетерогенного каталітичного процесу. Це повністю підтвердили і результати вивчення поверхневої кислотності синтезованих манган-нікельфосфатних каталізаторів, а також розподіл їх активних центрів [15]. Можна прогнозувати, що синтезовані нові каталізатори виявлятимуть покращені каталітичні властивості: активність та селективність в процесах парціального окиснення n-алканів в цінні продукти [16-22].

## Висновки

Таким чином, одержані експериментальні результати диференційного термічного аналізу складних каталізаторів засвідчили низку особливостей:

1. Усі синтезовані складні оксидні манганвміщуючі каталітичні системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , внаслідок модифікації іонами Нікелю (II) вихідного манган (II) фосфату, мають криві ДТА, які відрізняються між собою та з індивідуальними вихідними каталізаторами  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  й  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

2. Усі одержані повітряно-сухі зразки, як індивідуальні фосфати, так і складні бінарні системи на їх основі ( $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) є кристалогідрами з різною кількістю молекул води.

3. Для синтезованої серії складних манган-нікельфосфатних каталізаторів встановлено присутність у складі зразків різних форм води. Зокрема, це як адсорбційна вода, так і структурна та кристалізаційна її форми. Процес поступової дегідратації сприяє її виділенню зі структури зразків та призводить до виникнення характерних ендотермічних ефектів.

4. На всіх зразках спостерігається перехід манган (II) ортофосфату в його пірофосфат при досягненні кінцевої температури термообробки.

5. Прожарювання всіх зразків складної каталітичної фосфатної системи типу  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  при температурах понад 700 °C призводить до їх повної дегідратації з утворенням безводних солей.

6. Результати ДТА для всіх синтезованих манган-нікельфосфатних зразків добре узгоджуються з їх результатами РФА, ІЧ-спектроскопії й поверхневої кислотності та підтвердили правильний вибір модифікуючого іона для покращення структури і фізико-хімічних параметрів манган (II) фосфатного каталізатора.

7. Можна прогнозувати, що синтезовані нові складні оксидні каталізатори проявлятимуть покращені каталітичні властивості (активність та селективність) у процесах парціального окиснення n-алканів у цінні продукти.

## 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, 1996.
- Dolgykh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Staraya L.A., Vasylenko I.V., Pyatnytsky Y.I., Strizhak P.E. Steam reforming of ethanol over manganese and iron oxides for hydrogen production. *Ads. Sci. Techn.*, 2015, 715-721. DOI: 10.1260/0263-6174.33.6-8.715
- Барчій І.С., Переш С.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: ВАТ В-во "Закарпаття", 2003. С. 209.
- Голуб Н.П., Голуб Є.О., 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 Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40), 65–74.
- Zanazzi P.F., Leavens P.B., White J.S. Crystal structure of switzerite,  $Mn_3(PO_4)_2(H_2O)_7$  and its relationship to metaswitzerite,  $Mn_3(PO_4)_2(H_2O)_4$ . *American Mineralogist*. 1986, 71, 1224–1228.
- Lightfoot P., Cheetham A.K., Sleight A.W. Structure of  $MnPO_4 \cdot (H_2O)$  by synchrotron X-ray powder diffraction. *Inorganic Chemistry*. 1987, 26, 3544–3547.
- Neeraj S., Noy M.L., Cheetham A.K. Structure and magnetic properties of a three-dimensional framework manganese(II) phosphate,  $(NH_4)(Mn_4(PO_4)_3)$ . *Solid State Sciences*. 2002, 4, 397–404.
- Stefanidis T., Nord A.G. Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate,  $Mn_2P_2O_7$ . *Acta Crystallographica C*. 1984, 40, 1995–1999.
- Голуб Н.П., Голуб Є.О., Баренблат І.О., Гомонай В.І., Секереш К.Ю. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $xCo_3(PO_4)_2 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39), 83–88.
- Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siritwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Graduate Research Conference. Khon Kaen University*. 2011, pp. 301-306.
- 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  $xCrPO_4 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40), 57–64.
- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* (6th ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2009).
- Corbridge D.E. The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds *Topics in Phosphorus Chemistry*. 1969, 6, 235–356.
- 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.
- Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення  $C_1$ - $C_4$  вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.
- Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeres K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
- Orlyk S.M. The role of the catalysts' bifunctionality in the multistage processes. *Proceedings of the International conference «Current problems in catalysis» CPC-2023. Kyiv, Ukraine, September 25-29, 2023, pp. 41-42.*
- 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 у-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 1(29), 64–66.
- Jang Bong Jen, John H. Zunsford Jen The role of  $O^{2-}$  ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509.
- Keijiro Otsuka, S.A.-A. Anorg Ahmed. Role of oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxides. *Chim. acta*. 1987, 1, 123–128.
- Soloviev S.O. Prospects for the creation of new nanocomposite catalysts for the oxidative conversion of  $C_1$ - $C_4$ -alkanes and carbon dioxide for the production of hydrogen/syngas and valuable organic compounds. *Proceedings of the International conference «Current problems in catalysis» CPC-2023. Kyiv, Ukraine, September 25-29, 2023, pp. 30-31.*

Стаття надійшла до редакції: 31.10.2023.

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF A COMPLEX MANGANESE-NICKELPHOSPHATE CATALYTIC SYSTEM

**Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Hlebena H.F., Mikhalchuk H.M., Kuznietsova A.O.**

*Department of Physical and Colloid Chemistry,  
Educational and Scientific Institute of Chemistry and Ecology (Faculty of Chemistry),  
Uzhhorod National University  
Pidhirna 46 str., Uzhhorod, 88000, Ukraine  
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Individual  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  phosphate catalysts were synthesized. A new synthesis technique was developed and a new complex catalytic system  $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  was obtained based on them (K-1 – K-7), which has the predicted physicochemical properties. The composition of these phosphates in the structure of the catalyst was varied in the range of 0,5 – 99,5 wt.%. It was established that the conditions of synthesis of catalysts significantly influence the process of forming the composition, structure, and corresponding physicochemical parameters of the synthesized catalysts. On the thermogram of the differential thermal analysis of an individual manganese-phosphate catalyst, three endo-effects at 148°C, 220°C and 353°C and one exo-effect at 460°C are observed. The thermogram of individual  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  shows two endo-effects at 210°C and 372°C and one exo-effect at 803°C. The synthesized double manganese-containing systems are characterized by a significant difference in DTA curves for samples K-1 - K-7. All obtained air-dry samples are crystal hydrates with different numbers of water molecules. The structure of the obtained series of complex manganese-nickel phosphate catalysts contains various forms of water. The process of dehydration contributes to its separation from the structure of the samples and leads to the occurrence of characteristic endothermic effects. On all synthesized complex samples, the transition of manganese (II) orthophosphate to its pyrophosphate is observed when the final heat treatment temperature is reached. Firing samples of synthesized catalysts above 700°C leads to their complete dehydration with the formation of anhydrous salts. DTA results for all synthesized manganese-nickel phosphate samples are in good agreement with their X-ray diffraction, IR spectroscopy, and surface acidity results. They confirmed the correct choice of the modifying ion to improve the structure and physicochemical parameters of the manganese (II) phosphate catalyst. It can be predicted that the synthesized new complex oxide catalysts will show improved catalytic properties (activity and selectivity) in the processes of partial oxidation of n-alkanes into valuable products. The synthesized double manganese-containing systems are characterized by a significant difference in DTA curves for samples K-1 - K-7. All obtained air-dry samples are crystal hydrates with different numbers of water molecules. The structure of the obtained series of complex manganese-nickel phosphate catalysts contains various forms of water. The process of dehydration contributes to its separation from the structure of the samples and leads to the occurrence of characteristic endothermic effects. On all synthesized complex samples, the transition of manganese (II) orthophosphate to its pyrophosphate is observed when the final heat treatment temperature is reached. Firing samples of synthesized catalysts above 700°C leads to their complete dehydration with the formation of anhydrous salts. DTA results for all synthesized manganese-nickel phosphate samples are in good agreement with their X-ray diffraction, IR spectroscopy, and surface acidity results. They confirmed the correct choice of the modifying ion to improve the structure and physicochemical parameters of the manganese (II) phosphate catalyst. It can be predicted that the synthesized new complex oxide catalysts will show improved catalytic properties (activity and selectivity) in the processes of partial oxidation of n-alkanes into valuable products.

**Keywords:** catalysis; catalyst; catalytic systems; complex oxides; heterogeneous catalysis; phosphates; oxidation; n-alkanes; hydrocarbons; ethane; ethylene; differential thermal analysis.

### 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 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.).
3. Dolgykh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Staraya L.A., Vasylenko I.V., Pyatnytsky Y.I., Strizhak P.E. Steam reforming of ethanol over manganese and iron oxides for hydrogen production. *Ads. Sci. Techn.*, 2015, 715-721. DOI: 10.1260/0263-6174.33.6-8.715
4. Barchij I.Ye., Peresh Ye.Yu., Rizak V.M., Xudolij V.O. Geterogeni rivnovagy`: Navchal`ny`j posibny`k. Uzhgorod: VAT V-vo "Zakarpattya", 2003. S. 209 (in Ukr.).
5. Golub N.P., Golub Ye.O., Koz`ma A.A., Glebena G.F., Galushkaj J.V., Gomonaj V.I., Barenblat I.O. Oderzhannya skladnoyi mangan-nikel`fosfatnoyi katality`chnoyi sy`stemy` ta doslidzhennya yiyi deyaky`x fizy`ko-ximichny`x vlasty`vostej. *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2018, 2(40), 65–74 (in Ukr.).
6. Zanazzi P.F., Leavens P.B., White J.S. Crystal structure of switzerite,  $Mn_3(PO_4)_2(H_2O)_7$  and its relationship to metaswitzerite,  $Mn_3(PO_4)_2(H_2O)_4$ . *American Mineralogist*. 1986, 71, 1224–1228.
7. Lightfoot P., Cheetham A.K., Sleight A.W. Structure of  $MnPO_4 \cdot (H_2O)$  by synchrotron X-ray powder diffraction. *Inorganic Chemistry*. 1987, 26, 3544–3547.
8. Neeraj S., Noy M.L., Cheetham A.K. Structure and magnetic properties of a three-dimensional framework manganese(II) phosphate,  $(NH_4)(Mn_4(PO_4)_3)$ . *Solid State Sciences*. 2002, 4, 397–404.
9. Stefanidis T., Nord A.G. Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate,  $Mn_2P_2O_7$ . *Acta Crystallographica C*. 1984, 40, 1995–1999.
10. Golub N.P., Golub Ye.O., Barenblat I.O., Gomonaj V.I., Sekeresh K.Yu. Dy`ferencijno-termichny`j analiz skladnoyi katality`chnoyi sy`stemy` ty`pu  $xCo_3(PO_4)_2 \cdot yNi_3(PO_4)_2$ . *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2018, 1(39), 83–88 (in Ukr.).
11. Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siriwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Graduate Research Conference. Khon Kaen University*. 2011, pp. 301-306.
12. Golub N.P., Golub Ye.O., Koz`ma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonaj V.I. Dy`ferencijno-termichny`j analiz skladnoyi katality`chnoyi sy`stemy` ty`pu  $xCrPO_4 \cdot yN_i_3(PO_4)_2$ . *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2018, 2(40), 57–64 (in Ukr.).
13. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* (6th ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2009).
14. Corbridge D.E. The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds *Topics in Phosphorus Chemistry*. 1969, 6, 235–356.
15. Golub N.P., Golub Ye.O., Koz`ma A.A., Gomonaj V.I. Doslidzhennya ky`slotny`x vlasty`vostej skladnoyi mangan-nikel`fosfatnoyi katality`chnoyi sy`stemy`. *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2019, 42(2), 81–90 (in Ukr.).
16. Gomonaj V.I. Shlyaxy` parcial`nogo peretvorennya S1-S4 vuglevodniv. *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 1997, 2, 81–86 (in Ukr.).
17. Golub N., Gomonaj V., Gomonaj P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
18. Orlyk S.M. The role of the catalysts' bifunctionality in the multistage processes. *Proceedings of the International conference «Current problems in catalysis» CPC-2023. Kyiv, Ukraine, September 25-29, 2023, pp. 41-42*.
19. Gomonaj V.I., Sekeresh K.Yu., Golub Ye.O., Golub N.P., Barenblat I.O. Osobly`vosti geterogenno peretvorennya n-alkaniv na deyaky`x skladny`x oksy`dny`x katalizatorax. *Nauk. visny`k Uzhgorods`kogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2013, 1(29), 64–66 (in Ukr.).
20. Jang Bong Jen, John H. Zunsford Jen The role of  $O^{2-}$  ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509.
21. 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.
22. Soloviev S.O. Prospects for the creation of new nanocomposite catalysts for the oxidative conversion of  $C_1$ - $C_4$ -alkanes and carbon dioxide for the production of hydrogen/syngas and valuable organic compounds. *Proceedings of the International conference «Current problems in catalysis» CPC-2023. Kyiv, Ukraine, September 25-29, 2023, pp. 30-31*.