

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.;
Савко В.М., студ.; Михальчук Г.М., студ.; Кузнєцова А.О., асп.

ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

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 ортофосфатні каталізатори AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Розроблено нову методику синтезу й одержано нову складну алюміній-купрум (II) ортофосфатну каталітичну систему типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ на їх основі (К-1–К-7), яка володіє прогнозованими фізико-хімічними властивостями. Вміст обох ортофосфатів у структурі каталізаторів змінюється в інтервалі 0.5–99.5 мас. %. При кінцевій температурі термообробки (700 °С) всі синтезовані складні каталізатори К-1–К-7 є рентгенокристалічними. Процес термічної обробки каталізаторів сприяє їх поступовій дегідратації та виділенню води зі структури зразків, а також виникненню характерних ендотермічних ефектів при відповідних температурах. При високих температурах термообробки (біля 500 °С) у синтезованих зразках К-1–К-7 спостерігаються процеси кристалізації структур. Нагрівання всіх зразків складної каталітичної ортофосфатної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ при температурах вище 700 °С призводить до їх повної дегідратації та утворення безводних солей. Можна прогнозувати, що синтезовані нові складні оксидні каталітичні гетерогенні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ виявлятимуть покращені як кислотні властивості поверхні, так і каталітичні параметри: активність та селективність в реакціях парціального окиснення n-алканів у цінні продукти.

Ключові слова: каталітичні системи; складні оксиди; гетерогенний каталіз; фосфати; окиснення; n-алкани; рентгенівський фазовий аналіз, диференційний термічний аналіз.

Вступ

Проблема активного пошуку і розробки нових дешевих та перспективних каталізаторів для процесів переробки компонентів природного газу (C_1 – C_4 -вуглеводнів), газів нафтопереробки й відповідних супутніх газів в цінні продукти для різних галузей промисловості з метою їх раціонального та ефективного використання є актуальною на сьогодні. Це обумовлено вартістю природного газу в світі, яка продовжує залишатись високою та необхідністю захисту об'єктів навколишнього середовища від забрудень.

Створення нових гетерогенних каталізаторів з прогнозованими фізико-хімічними параметрами дає змогу успішно вирішити дану проблему. Саме їх ефективне застосування для даних процесів сприяє

підвищенню продуктивності та зниженню собівартості кінцевої продукції на виробництві.

Фосфати d-металів Періодичної системи елементів, як показали попередні дослідження, зарекомендували себе найбільш оптимальними, недорогими і ефективними каталізаторами парціального окиснення насичених вуглеводнів. [1, 2]. Це обумовлено тим, що вони належать до складних оксидних каталітичних систем. Однак у процесі синтезу особливу роль починають відігравати закономірності та особливості процесу формування їх фізико-хімічних та каталітичних параметрів. Саме вони залежать від вибраного методу синтезу відповідного каталізатора та умов його одержання [1-3].

Внаслідок цього вирішальними факторами розробки нових каталізаторів із

заданими властивостями стають склад та структура самих каталізаторів і відповідні їх фізико-хімічні параметри.

Відповідно використання саме рентгенівського фазового аналізу (РФА) та диференційного термічного аналізу (ДТА) є важливими методами сучасного фізико-хімічного аналізу, оскільки дають можливість виявити відповідні структурні перетворення гетерогенних каталізаторів.

Водночас проведені нами попередні дослідження показали, що купрум (II) ортофосфат має достатню термічну й термодинамічну стабільність [4], що дозволяє відносити його до перспективних модифікаторів структури алюміній фосфатного каталізатора.

Тому мета даної роботи полягала в синтезі нових складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4\text{yCu}_3(\text{PO}_4)_2$ на основі ортофосфату алюмінію шляхом модифікації його іонами купруму Cu^{2+} та дослідженні їх методами рентгенофазового й диференційно-термічного аналізів для встановлення особливостей впливу умов синтезу каталізаторів на процес формування їх складу, структури та фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина

Для можливості більш ґрунтовного порівняльного аналізу модифікуючого впливу іонів Cu^{2+} на склад, структуру та властивості вихідного AlPO_4 доцільно було синтезували індивідуальні ортофосфати алюмінію та купруму (II). Їх одержували з відповідних нітратних солей, згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [2,4].

Нові складні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4\text{yCu}_3(\text{PO}_4)_2$ (K-1–K-7) синтезували на основі ортофосфату алюмінію шляхом модифікації його іонами купруму (II) Cu^{2+} . Для цього застосовували метод співсадження з відповідних нітратних солей. Синтез зазначених складних каталітичних систем здійснювали за методикою, розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [1, 3].

Вміст зазначених ортофосфатів у структурі нових оксидних фосфоровмісних

каталітичних систем на основі алюміній ортофосфатного каталізатора змінювали в інтервалі 0.5–99.5 мас.%. Потім всі одержані індивідуальні каталізатори та складні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи, одержані на їх основі, відмивали, висушували на повітрі, а також піддавали термічній обробці при різних температурах в інтервалі від 110 °С до 700 °С (через кожні 100 °С). При цьому всю серію синтезованих зразків каталізаторів вивчали до та після їх термічної обробки. Це дало змогу дослідити як стійкість одержаних гетерогенних каталізаторів, так і вплив термічної обробки на процес формування їх структури й відповідних фізико-хімічних властивостей. А також встановити оптимальні умови синтезу зазначених каталітичних систем. Далі синтезовані алюміній-купрум (II) ортофосфатні системи піддавали фізико-хімічному аналізу для дослідження їх складу, структури й фізико-хімічних параметрів.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних твердих фаз ортофосфатних каталізаторів здійснювали методом порошкової дифрактографії за допомогою дифрактометра ДРОН-3 та використанням CuK_α -випромінювання з нікелевим фільтром. Інтенсивність рефлексів оцінювали за 100-бальною шкалою. Експериментальні дифрактограми розшифровували за допомогою програм для ПК POWDERCELL 2.4 [6] і UNITCELL [7].

Синтезовані складні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи також досліджували диференційним термічним аналізом (ДТА) [5]. Еталоном слугував прожарений алюміній оксид, а репером – калій нітрат. Швидкість нагрівання та охолодження зразків складала 7 град/хв. Процес нагрівання досліджуваних речовин здійснювали до температури 900°С.

Результати та їх обговорення

Усі синтезовані ортофосфатні каталізатори: два індивідуальні AlPO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та сім складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем на їх основі утворились у вигляді твердих фаз. Позначення та склад одержаних нових складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4\text{yCu}_3(\text{PO}_4)_2$ наведені в табл. 1.

Одержані результати дослідження впливу складу та температури термічної обробки на забарвлення твердої фази синтезованих гетерогенних каталізаторів нової складної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ приведені в табл. 2.

Таблиця 1. Позначення та склад одержаних нових складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

№ п/п	Позначення зразка	Склад каталізатора, мас.%
1	K-1	99.5% AlPO_4 · 0.5% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
2	K-2	99.0% AlPO_4 · 1.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
3	K-3	75.0% AlPO_4 · 25.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
4	K-4	50.0% AlPO_4 · 50.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
5	K-5	25.0% AlPO_4 · 75.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
6	K-6	1.0% AlPO_4 · 99.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
7	K-7	0.5% AlPO_4 · 99.5% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

Таблиця 2. Вплив складу та температури термічної обробки на забарвлення твердої фази синтезованих каталізаторів складної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

№ п/п	Зразок	Забарвлення твердої фази каталізатора		
		Повітряно-сухий зразок	Після термообробки	
			при 120 °C	при 700 °C
1	K-1	білий	білий	білий
2	K-2	білий з блакитним відтінком	білий	білий
3	K-3	світло- блакитний	світло- блакитний	світло-блакитний
4	K-4	блакитний	світло- блакитний	світло-блакитний
5	K-5	блакитний	блакитний	білий з бірюзовим відтінком
6	K-6	синій	синій	світло-бірюзовий
7	K-7	синій	синій	світло-блакитний

Вони свідчать, що умови синтезу суттєво впливають на процес формування складу, структури та фізико-хімічних властивостей складних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Водночас різний вміст зазначених ортофосфатів в структурі каталізаторів та температура їх термічної обробки визначають навіть відповідну зміну та інтенсивність забарвлення кожного зразка складного алюміній-купрум (II) ортофосфатного каталізатора в одержаній серії каталітичних систем.

Узагальнюючі експериментальні результати рентгенофазового аналізу (РФА)

для синтезованих складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ для їх повітряно-сухих зразків, з використанням програми POWDERCELL 2.4 [6], наведені у вигляді відповідних дифрактограм на рис. 1 (а).

Відповідні дифрактограми розшифровані за допомогою програми POWDERCELL 2.4 [6] для даної складної каталітичної системи K-1–K-7, прожареної при кінцевій температурі термічної обробки (700 °C), представлені на рис. 1 (б).

Також властивості поверхні синтезованих складних алюміній-купрум (II)

ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ вивчали і за допомогою квазі-ізотермічної програмованої термодесорбції. Узагальнені одержані

результати диференційного термічного аналізу (ДТА) синтезованих складних каталізаторів К-1–К-7 наведені на рис. 2.

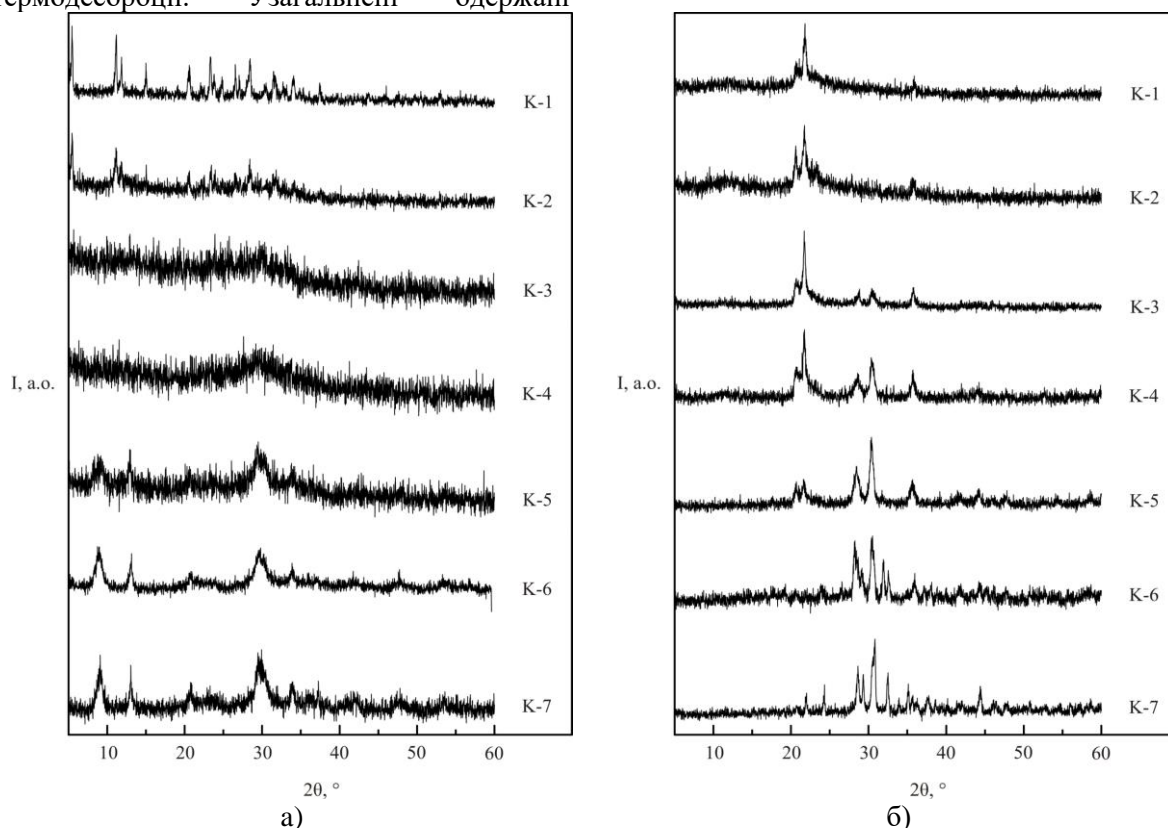


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків алюміній-купрум (II) ортофосфатної складної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$: а) повітряно-суха серія; б) серія прожарена при 700°C .

Слід зазначити, що синтезовані алюміній ортофосфати, модифіковані іонами Cu^{2+} , мають криві ДТА, які відрізняються, порівняно з індивідуальними ортофосфатами алюмінію та купруму (II). При цьому для всієї синтезованої серії зразків бінарних складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ встановлені різні форми води, які входять до їх складу (адсорбційна, структурна, кристалізаційна тощо).

При введенні невеликої кількості модифікуючи іонів Cu^{2+} в структуру вихідного ортофосфату алюмінію, згідно експериментальних даних рентгенівських фазових досліджень (рис. 1), дифрактограма РФА повітряно-сухого зразка синтезованого бінарного гетерогенного каталізатора К-1 (99.5% $\text{AlPO}_4 \cdot 0.5\%$ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) має структуру, характерну для дигідрату алюміній ортофосфату $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це підтверджується і порівнянням одержаної

дифрактограми з дослідженими індивідуальними ортофосфатами та відомими літературними даними [4, 8].

Водночас термограма ДТА процесу нагрівання зазначеного зразка синтезованого каталізатора К-1 (рис. 2) має один ступінчастий ендоефект з незначними «східцями» при 112°C і 128°C та з відповідним чітким мінімумом при температурі 169°C . Це відповідає втраті при даних умовах двох молекул кристалізаційної води в структурі зазначеного каталізатора К-1.

Також це підтверджується і зниженням маси повітряно-сухого зразка каталізатора на 0,118 г (тобто на 39 %) від його початкової маси після здійснення процесу термографування та відповідними рентгенівськими дослідженнями (рис. 1 (б), РФА зразка К-1, прожареного при 700°C). Підданий термічній обробці повітряно-сухий каталізатор К-1 змінює свою структуру та

набуває значної схожості з повністю безводним AlPO_4 , яка подібна до структури, зазначеної в роботах [1, 9].

Подальше термографування каталізатора К-1 в інтервалі від 169°C до 850°C характеризується відсутністю будь-яких чітких термічних ефектів (рис. 2).

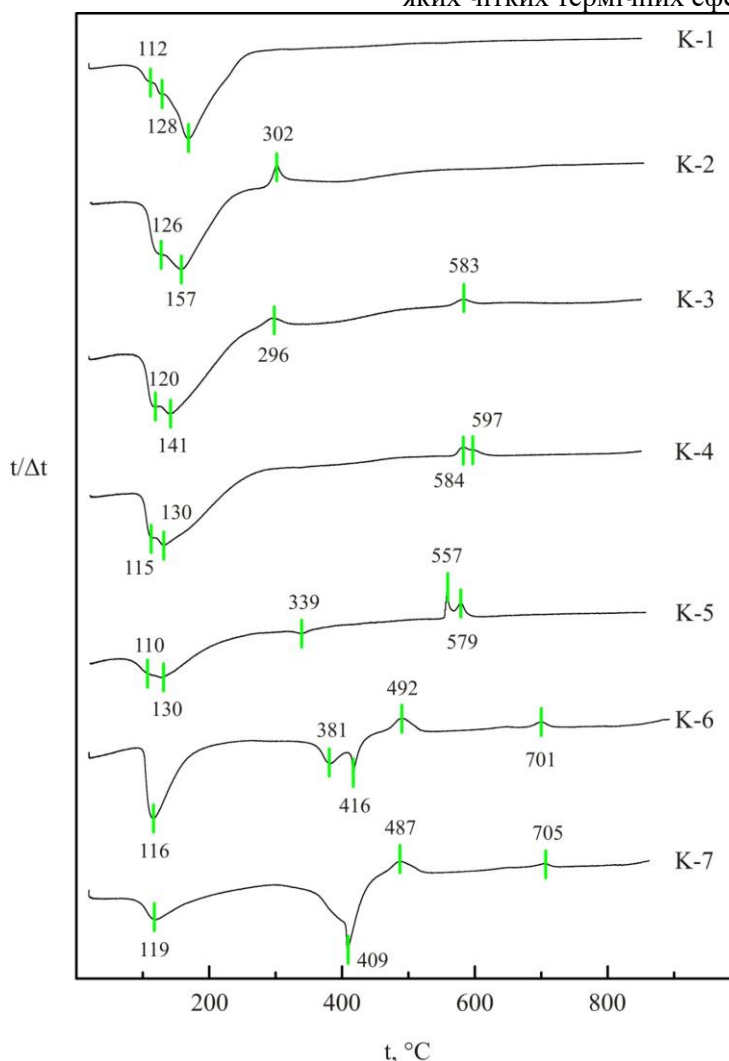


Рис. 2. Термограми процесу нагрівання складної алюміній-купрум (II) ортофосфатної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Наступний зазначений зразок К-2 ($99.0\% \text{AlPO}_4 \cdot 1.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) має схожі термічні та рентгенівські характеристики до першого каталізатора К-1, зважаючи на значну близькість складів. Згідно відповідної термограми (рис. 2), каталізатор К-2 зазнає ступінчастої дегідратації при 126°C і 157°C . Зазначені температури близькі до попереднього зразка К-1. Також при цьому він характеризується одним екзотермічним ефектом при 302°C та обумовлений кристалізацією зневодненої фази AlPO_4 . Водночас, слід підкреслити, що для каталізатора К-1 такого ефекту не спостерігається (рис. 2).

Відповідні рентгенограми для каталізатора К-1 та К-2 очікувано мають значну подібність (рис. 1 (б)).

Складний каталізатор К-3, володіючи вже відчутно вищим вмістом модифікуючих іонів двовалентного купруму (II) в структурі вихідного алюміній ортофосфатного каталізатора ($75.0\% \text{AlPO}_4 \cdot 25.0\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$), характеризується подібною термограмою, але при очікувано нижчих температурах: 120°C і 141°C (ступінчастий дегідратаційний ендоефект) та при 296°C (кристалізаційний екзоефект). Слід також зазначити, що характерною особливістю зразка К-3 є утворення ще одного додаткового

екзотермічного ефекту при 583 °С (рис. 4), який можна пояснити трансформацією α -берлінітної модифікації безводного AlPO_4 в його β -берлінітну форму [9]. Рентгенівська дифрактограма повітряно-сухого зразка К-3 характеризується частковою втратою кристалічності (рис. 1). Очевидно, збільшення вмісту гідратованого купрум (II) ортофосфатного компонента сприяє аморфності даної системи. Однак після прожарювання каталізатор К-3 має навіть дещо вищу кристалічність, порівняно з К-1 і К-2 (рис. 1 (б)). Це свідчить про те, що втрата кристалізаційної води погіршує схильність синтезованих каталітичних систем до аморфності та сприяє їх кристалічності.

На складному каталізаторі К-4 при еквівалентних співвідношеннях обох зазначених ортофосфатів спостерігається продовження тенденцій, виявлених для зразка К-3. На відповідній термограмі (рис. 2) спостерігається яскраво виражений ступінчастий дегідратаційний ендоефект при 115 °С і 130 °С. Однак уже не фіксується незначний за площею екзоефект при 296 °С – 302 °С (див. ДТА зразків К-2 і К-3 на рис. 2).

Це можна пояснити зменшенням вмісту алюміній ортофосфату в структурі складної каталітичної системи. Наступний екзоефект є розмитим із двома незначними піками при 584 °С та 597 °С, що є подібним до синтезованого каталізатора К-3 (рис. 2).

Рентгенограма для повітряно-сухого каталізатора К-4 характеризується вищим ступенем аморфності, порівняно з відповідним зразком К-3 (рис. 1 (а), РФА повітряно-сухого зразка К-4), що пояснюється більшим вмістом гідрату купрум (II) ортофосфату. Проте після прожарювання при кінцевій температурі зразок К-4 (рис. 1 (б), РФА для зразка К-4, прожареного при 700 °С) має високий ступінь кристалічності з чітким виділенням характеристичних рефлексів безводного ортофосфату $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [10, 11].

Для синтезованої складної бінарної каталітичної системи К-5, в процесі її рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу, на одержаному зразку (25.0% AlPO_4 · 75.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) спостерігається продовження зазначених попередніх тенденцій. Відповідна термограма ДТА на даному каталізаторі К-5 при

температурах 110 °С та 130 °С характеризується також ступінчастим ендоефектом (рис. 2). Однак площа зазначеного термічного ефекту вже значно менша. Незначний ендотермічний ефект при 339 °С відповідає втраті води гідратованим купрум (II) фосфатним компонентом [4].

Наступні два розділені екзоефекти при 557 °С і 579 °С аналогічні до зразка К-4 синтезованої складної алюміній-купрум (II) фосфатної каталітичної системи.

Рентгенівська дифрактограма повітряно-сухого гетерогенного каталізатора К-5 (рис. 1 (а), РФА зразка К-5, повітряно-сухий) характеризується значною подібністю до відповідного індивідуального ортофосфату купрум (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [12].

Після прожарювання синтезованого каталізатора К-5 до кінцевої температури термообробки (700 °С) рефлексів, характерні для безводного AlPO_4 , значно втратили щодо їх інтенсивності (рис. 1, РФА зразка К-5, прожареного при 700 °С). Натомість більш чіткими стають рефлексів, які можна віднести до індивідуального $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [10, 11].

Термограми одержаних каталізаторів К-6 (1.0% AlPO_4 · 99.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) та К-7 (0.5% AlPO_4 · 99.5% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$), за невеликими відмінностями, теж дуже схожі (рис. 2). Це є цілком очікуваним, адже їх склад відрізняється мінімально з переважаючим вмістом купрум (II) ортофосфату. Так, зразки К-6 і К-7 утворюють перший ендоефект при 116 °С і 119 °С, відповідно. Цей ефект можна віднести до процесу втрати першої молекули кристалізаційної води $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4].

Наступний розмитий ендоефект спостерігається на зразку К-6 каталітичної системи (1.0% AlPO_4 · 99.0% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) при 381 °С – 416 °С та при 409 °С. Він відповідає процесам зневоднення залишкової фази $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]. Наступні ж два екзотермічні ефекти при 492 °С і 701 °С (для зразка К-6) та 487 °С і 705 °С (для зразка К-7) характеризують кристалізацію та структурну трансформацію безводного купрум (II) ортофосфату $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Роль алюміній ортофосфатного компонента у термічних перетвореннях зазначених зразків є мінімізованою, що пояснюється невисоким його вмістом у складі зазначених синтезованих каталітичних систем.

У свою чергу рентгенівські дифрактограми каталізаторів К-6 і К-7 теж мають значну подібність із індивідуальним $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [12], якщо розглядати повітряно-суху серію (рис. 1 (а)). А також з безводним ортофосфатом купруму (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [10], якщо порівнювати прожарені каталізатори (рис. 1 (б)). Рефлекси, які можна було б чітко віднести до алюміній ортофосфатного компонента [8, 9] на експериментальних дифрактограмах К-6 та К-7 практично відсутні, тому виявити їх досить складно внаслідок їх невеликого вмісту у складі зазначених алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем.

Таким чином результати рентгенофазового аналізу та диференційно-термічного аналізу синтезованих складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ добре узгоджуються між собою та відповідними літературними даними.

Отже, одержані експериментальні дані РФА та ДТА підтвердили вірний вибір модифікуючого іона купруму (II) Cu^{2+} для покращення структури й фізико-хімічних властивостей алюміній ортофосфатних каталізаторів. Встановлено, що вибраний метод та умови синтезу каталізаторів особливо впливають на процес формування їх складу, структури та відповідних фізико-хімічних параметрів.

При цьому одержані дані добре узгоджуються з попередніми експериментальними даними [1-4, 13]. Вони свідчать, що, як і передбачалось, при зміні складу алюміній-купрум (II) ортофосфатної каталітичної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ нами одержані нові складні оксидні фосфоровмісні гетерогенні каталізатори. Відповідно можна прогнозувати, що синтезовані нові бінарні каталізатори типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ виявлятимуть як покращені кислотні властивості поверхні внаслідок утворення особливих хімічних структур та відповідних поверхневих комплексів, так і покращені та найбільш оптимальні для гетерогенного каталітичного процесу їх каталітичні властивості: активність та селективність в реакціях парціального окиснення n-алканів в цінні продукти [14-16].

Висновки

Отже, одержані нами експериментальні дані рентгенофазового аналізу (РФА) та диференційно-термічного аналізу (ДТА) синтезованих складних бінарних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем засвідчили низку характерних особливостей:

1. Усі одержані складні оксидні алюміній-купрум (II) ортофосфатні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, внаслідок модифікації вихідного алюміній ортофосфату іонами Cu^{2+} , мають дифрактограми РФА та криві ДТА, які частково відрізняються між собою та порівняно з індивідуальними ортофосфатними каталізаторами AlPO_4 і $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

2. Всі синтезовані повітряно-сухі зразки, як індивідуальні ортофосфати алюмінію та купруму (II), так і складні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, одержані на їх основі, є кристалогідрами та містять різну кількість молекул води.

3. Для всієї синтезованої серії складних алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем встановлено присутність у складі зразків різних форм води: адсорбційної, структурної та кристалізаційної її форм. Процес термічної обробки каталізаторів сприяє їх поступовій дегідратації та виділенню води зі структури їх зразків, а також виникненню характерних ендотермічних ефектів при відповідних температурах.

4. Повітряно-сухі зразки К-2–К-4 є рентгеноаморфними. При високих температурах термообробки (біля 500 °С) на синтезованих зразках К-1–К-7 спостерігаються процеси кристалізації відповідних структур.

5. Нагрівання всіх зразків складної бінарної каталітичної ортофосфатної системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ при температурах вище 700 °С призводить до їх повної дегідратації та утворення безводних солей.

6. Результати РФА і ДТА для всіх синтезованих алюміній-купрум (II) ортофосфатних каталітичних систем добре узгоджуються між собою та відповідними літературними даними.

7. Можна прогнозувати, що синтезовані нові складні оксидні каталітичні системи типу $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ виявлятимуть покращені

як кислотні властивості поверхні, так і каталітичні параметри: активність та селективність в реакціях 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. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
- Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1996.
- Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гурч А.В. ІЧ-спектроскопічний аналіз складного оксидного каталізатора 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2022, 2(48), 95–99. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.95-99.
- Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of Cu₃(PO₄)₂•3H₂O. *Chemija*, 2023, 34(1), 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.
- Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: ВАТ В-во “Закарпаття”, 2003. С. 209.
- Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259. Doi: 10.1017/S0885715600020844.
- Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30(1), 84. Doi: 10.1107/S0021889896011673.
- Poulet, G.; Sautet, P.; Tuel A. Structure of hydrated microporous aluminophosphates: static and molecular dynamics approaches of AlPO₄-34 from first-principles calculations. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 8599–8608. Doi: 10.1021/jp020533p.
- Ng H.N., Calvo C. X-ray study of the alpha-beta transformation of Berlinite AlPO₄. *Canad. J. Phys.* 1976, 54, 638–647. Doi: 10.1139/p76-070.
- Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E.K., Copper (II) phosphate. *Acta Cryst. B*, 1977, 33, 2969–2972. Doi: 10.1107/S0567740877010012.
- Royen P., Brenneis H. Darstellung einiger wasserfreier Cu-Phosphate. *Naturwissenschaften*, 1963, 16, 547. Doi: 10.1007/BF00623582.
- Chen M., Zhang G., Jiang Y., Yin K., Zhang L., Li H., Hao J. Fullerene-Directed Synthesis of Flowerlike Cu₃(PO₄)₂ Crystals for Efficient Photocatalytic Degradation of Dyes. *Langmuir*, 2019, 35, 8806–8815. Doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00193.
- Golub N., Gomonaj V., Gomonaj P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorp. Sci. Technol.* 1999, 17(5), 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
- Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 1997, 2, 81–86.
- Tsong-Jen Yang, Lunsford J.H. The role of O²⁻ ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509. Doi: 10.1016/0021-9517(80)90107-4.
- Otsuka K., Said A.-A.A. Role of lattice oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxides. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 132(1), 123–128. Doi: 10.1016/S0020-1693(00)84001-3.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2024

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE CATALYTIC SYSTEM $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Savko V.M., Mikhalechuk 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 orthophosphate catalysts AlPO₄ and Cu₃(PO₄)₂ were synthesized. A new synthesis technique was developed and a new complex aluminum-copper (II) orthophosphate catalytic system of the type $x\text{AlPO}_4 \cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ was obtained based on them (K-1–K-7), which has the predicted physical

and chemical properties. The content of both orthophosphates in the catalyst structure varies in the range of 0.5 - 99.5 wt. %. At the final heat treatment temperature (700°C), all synthesized complex catalysts K-1–K-7 are X-ray crystalline. The process of thermal treatment of catalysts contributes to their gradual dehydration and release of water from the structure of the samples, as well as the occurrence of characteristic endothermic effects at the appropriate temperatures. At high temperatures of heat treatment (about 500 °C), the processes of crystallization of the structures are observed on the synthesized samples K-1–K-7. Heating of all samples of a complex catalytic orthophosphate system of the type $x\text{AlPO}_4\cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ at temperatures above 700 °C leads to their complete dehydration and the formation of anhydrous salts. It can be predicted that the synthesized new complex oxide catalytic heterogeneous systems of the type $x\text{AlPO}_4\cdot y\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ have been will show improved both acidic surface properties and catalytic parameters: activity and selectivity in reactions of partial oxidation of n-alkanes to valuable products.

Keywords: catalytic systems; complex oxides; heterogeneous catalysis; phosphates; oxidation; n-alkanes; X-ray phase analysis; 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. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
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. Kyiv, Ukrayina*, 1996. (in Ukr.).
3. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V. ICh-spektroskopichnyi analiz skladnoho oksydnoho katalizatora 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimii»*. 2022, 2(48), 95–99. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.95-99 (in Ukr.).
4. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1), 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3
5. Barchij I.Ye., Peresh Ye.Yu., Rizak V.M., Xudolij V.O. Geterogenni rivnovagy: Navchal`ny`j posibny`k. Uzhgorod: VAT V-vo “Zakarpattya”, 2003. S. 209. (in Ukr.).
6. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259. Doi: 10.1017/S0885715600020844.
7. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30(1), 84. Doi: 10.1107/S0021889896011673.
8. Poulet G., Sautet P., Tuel A. Structure of hydrated microporous alumino-phosphates: static and molecular dynamics approaches of $\text{AlPO}_4\text{-34}$ from first-principles calculations. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 8599–8608. Doi: 10.1021/jp020533p.
9. Ng H.N., Calvo C. X-ray study of the alpha-beta transformation o Berlinite AlPO_4 . *Canad. J. Phys.* 1976, 54, 638–647. Doi: 10.1139/p76-070.
10. Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E.K. Copper (II) phosphate. *Acta Cryst. B*, 1977, 33, 2969–2972. Doi: 10.1107/S0567740877010012.
11. Royen P., Brenneis H. Darstellung einiger wasserfreier Cu-Phosphate. *Naturwissenschaften*, 1963, 16, 547. Doi: 10.1007/BF00623582.
12. Chen M., Zhang G., Jiang Y., Yin K., Zhang L., Li H., Hao J. Fullerene-Directed Synthesis of Flowerlike $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ Crystals for Efficient Photocatalytic Degradation of Dyes. *Langmuir*, 2019, 35, 8806–8815. Doi: 10.1021/acs.langmuir.9b00193.
13. Golub N., Gomonaj V., Gomonaj P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorp. Sci. Technol.* 1999, 17(5), 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
14. Gomonaj V.I. Shlyaxy` parcial`nogo peretvorennya $\text{C}_1\text{-C}_4$ vuglevodniv. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimii»*. 1997, 2, 81–86. (in Ukr.).
15. Tsong-Jen Yang, Lunsford J.H. The role of O^{2-} ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silicagel. *J. Catal.* 1980, 2, 505–509. Doi: 10.1016/0021-9517(80)90107-4.
16. Otsuka K., Said A.-A.A. Role of lattice oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxigens. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 132(1), 123–128. Doi: 10.1016/S0020-1693(00)84001-3.