

УДК 541.183:541.241.5

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

ДОСЛІДЖЕННЯ АЛЮМОФОСФАТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

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

На сьогодні при використанні традиційної вуглеводневої сировини: нафти і природного газу основним у всьому світі й надалі залишається енергетичний напрям. Це обумовлено тим, що вони є основою паливно-енергетичних балансів всіх промислово розвинених країн. Аналіз літературних та статистичних даних свідчить, що Україна теж належить до держав світу, які мають значні запаси всіх видів паливно-енергетичної сировини, в тому числі і природного газу. Проте рівень та обсяги його видобутку є недостатніми. Водночас вітчизняна хімічна промисловість переважно зорієнтована на нафту та продукти її переробки в якості вуглеводневої сировини [1]. Порівняння кількісних характеристик газопереробних галузей у світі засвідчує, що частка України у світовій переробці газу досить незначна і становить лише 1,1%. Тому пошук і розробка сучасних ефективних шляхів переробки природного газу українських родовищ в цінні продукти з метою раціонального використання вітчизняних вуглеводневих ресурсів є особливо актуальною проблемою.

Аналіз хімічного складу родовищ природного газу на території України, реальний стан, та їх можливості свідчать про великі перспективи переробки всіх компонентів природного газу в цінні продукти та напівпродукти хімічної промисловості.

Тому це обумовлює розробку та створення нових високоселективних та активних каталізаторів для процесу перетворення легких вуглеводнів в цінні продукти: олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо. Найбільш ефективно м'яке окиснення C_1 - C_4 -вуглеводнів протікає в присутності складних оксидних каталізаторів. Відповідно це потребує

ретельного вивчення їх складу та фізико-хімічних властивостей для наукового прогнозування та підбору каталізаторів [2].

Особлива роль в процесі парціального перетворення n-alkanів належить активним центрам поверхні каталізатора [3, 4]. Вирішальний вплив на природу та особливості їх формування відіграють форми і характер зв'язку молекул води та гідроксильних груп в структурі каталізатора та на його поверхні. Особливості та специфіку їх утворення та водневого зв'язку дає змогу дослідити ІЧ-спектроскопічний метод аналізу.

Тому метою даної роботи було здійснити ІЧ-спектроскопічний аналіз синтезованих нових складних оксидних каталітичних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ з різним вмістом оксидів алюмінію (Al_2O_3) та фосфору (P_2O_5).

Методика експерименту

Складні оксидні каталітичні системи типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ одержували шляхом сплавлення суміші оксиду алюмінію з ортофосфатною кислотою до 1073 К, згідно розробленої методики [5]. При цьому співвідношення вказаних оксидів в сухих зразках ($n = P_2O_5:Al_2O_3$ в мас.%) змінювали в інтервалі 0,27-1,39. Особливості формування структури та фізико-хімічні властивості одержаних алюмофосфатних каталізаторів вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Інфрачервоні спектри каталізаторів реєстрували на спектрометрі «SPECORD IR-75» в інтервалі частот $4000-400\text{ см}^{-1}$ з щільною програмою $2,0-2,5\text{ см}^{-1}$. Для ідентифікації ІЧ-спектрів використовували літературні джерела [6, 7].

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані підтверджують, що всі синтезовані складні оксидні каталітичні системи типу

$x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ є твердими фазами білого кольору, які володіють великою хімічною та термічною стійкістю. Склад і позначення відповідних алюмофосфатних зразків приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Склад та позначення синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$

№ з/п	Зразок	Співвідношення $n = \text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$, мас. %
1	AlP-1	0,00
2	AlP-2	0,27
3	AlP-3	0,49
4	AlP-4	0,60
5	AlP-5	0,70
6	AlP-6	0,90
7	AlP-7	1,39

Результати аналізу одержаних складних оксидних каталізаторів типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ свідчать, що ІЧ-спектри синтезованих повітряно-сухих алюмофосфатів характеризуються інтенсивним поглинанням в області як валентних ($3460\text{--}3020\text{ см}^{-1}$), так і деформаційних ($2360\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) коливань ОН-груп молекул води в структурі зразків.

При цьому встановлено, що валентні та деформаційні коливання фосфат-іону в структурі складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ найбільше проявляються в продуктах дегідратації у вигляді чітких смуг в області $1110\text{--}350\text{ см}^{-1}$. Характерними проявами водневого зв'язку в коливальному спектрі води є низькочастотний зсув, зростання інтенсивності та розширення смуг валентних коливань О–Н-груп. Ці зміни в спектрі води служать своєрідним критерієм участі її молекул в утворенні водневого зв'язку. Водночас наявність утворених п'яти смуг поглинання ($3460, 3230, 3050, 1640$ та 1440 см^{-1}) свідчать про енергетичну нерівноцінність молекул води, які входять до складу вихідних повітряно-сухих твердих фаз одержаних зразків [6-9]. Це дає змогу припустити можливість існування в структурі синтезованих алюмофосфатних каталізаторів трьох видів молекул кристалогідратної води, для яких характерні різні енергії водневого зв'язку [10].

Як відомо, водневий зв'язок виявляє особливий вплив на стан та характер води в

кристалогідратах, оскільки важко знайти гідрат, в якому молекули води не приймали б участь в його утворенні або з аніоном солі чи з молекулами води. Зокрема, така участь в утворенні водневого зв'язку з аніоном призводить до зменшення силової сталості О–Н зв'язку в структурі каталізатора. Водночас поляризуючу дію на воду виявляють також і катіони солі.

Аналіз одержаних експериментальних даних ІЧ-спектроскопічного аналізу свідчить, що в процесі термічної обробки синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ відбувається поступове зменшення інтенсивності смуг поглинання в області валентних та деформаційних коливань молекул води. Це призводить навіть до їх повного зникнення в продуктах термообробки. Прожарювання каталізаторів вище $T=973\text{ К}$ веде до повної дегідратації одержаних алюмофосфатів. При цьому утворюються ІЧ-спектри, типові для безводних фосфатів.

Складний характер спектрів всіх синтезованих алюмофосфатних каталізаторів і наявність кількох максимумів поглинання, які відповідають валентним виродженим коливанням ортофосфатного іону, обумовлений, ймовірно, перекручуванням самої структури тетраедру за рахунок сильних водневих зв'язків. Таке ускладнення спектру фосфат-іону, пов'язане із викривленням тетраедру в реальних кристалах та зниженням його симетрії,

можливе внаслідок однієї зі слідуєчих причин: низькою симетрією оточення; збуренням фосфат-іону молекулами води внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків; відповідною координацією фосфат-іону із катіонами Al^{3+} . При цьому енергія водневого зв'язку, що утворюється між молекулою води та аніоном солі, збільшується по мірі зростання протонно-акцепторної здатності самого аніону. Для ортофосфат-іону PO_4^{3-} вона складає близько 37,6 кДж/моль.

Тетраедричний ортофосфат-аніон PO_4^{3-} в даній серії складних оксидних систем, як і для інших досліджених фосфатів [11, 12], володіє значною протонно-акцепторною здатністю, і в гідратованих фосфатах можливе утворення досить міцних водневих зв'язків. Особливо при наявності в структурі гідрату координованих молекул води, оскільки взаємодія катіону і аніону може взаємно підсилувати один одного [13].

Значна величина розщеплення смуг частот поглинання вироджених типів коливань і велика інтенсивність заборонених по симетрії смуг оксоаніону можуть служити вказівкою на утворення координаційних зв'язків, так як відхилення від ідеальної геометрії ліганду в полі центрального атому при координації повинно бути більшим, ніж у випадку ненаправленого кристалічного поля чи воднево-місткового зв'язування. Також значне розширення смуг поглинання ν_3 та ν_4 PO_4^{3-} -іону може бути наслідком прояву водневих зв'язків між адсорбованими молекулами води та атаками Оксигену PO_4^{3-} -іону.

На основі одержаних даних можна зробити припущення, що при введенні в оксид алюмінію йонів фосфору утворюються поверхневі структури, які мають відмінну будову від інших систем. Це підтверджується і результатами ДТА і ДТГ-спектрів. Утворення таких поверхневих структур в складних оксидах сприяє збільшенню кислотності їх поверхні, а також зміні та зростанню каталітичної активності.

На основі результатів ІЧ-спектроскопічного аналізу одержаних складних оксидних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ за допомогою квантово-механічного методу Соколова розраховані величини енергії водневих зв'язків E_{H-zv} між атомами

Гідрогену координованих молекул води та атомами Оксигену фосфатних груп. В результаті встановлено, що в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків синтезованих алюмофосфатів спостерігається чітке довгохвильове зміщення $\nu(OH)$. Така картина свідчить про реалізацію водневого зв'язку [14]. Очевидно даний характер зміни енергії водневого зв'язку в дослідженому ряді оксидних каталізаторів зумовлений кількома причинами. Зокрема, зменшенням міцності зв'язку O-H, а відповідно і довгохвильовим зміщенням смуг поглинання валентних коливань координованих молекул води. Воно викликається як утворенням координаційного зв'язку $Me^{n+} \leftarrow O < \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$, так і водневого зв'язку – $O-H \dots O=P \equiv$. При цьому, утворення обох видів зв'язку якісно призводить до однакового напрямку зсуву смуг поглинання $\nu(OH)$. Виникнення в ІЧ-спектрах дублету, розташованого в області 3000-3600 cm^{-1} може служити вказівкою, що координовані центральними атомами металу молекули води утворюють нерівноцінно навантажені два водневі зв'язки. З кількісної точки зору енергія цих зв'язків теж є різною. Зокрема енергія одного з видів H-зв'язку знаходиться в межах 30,37-31,63 кДж/моль зв'язок, а другого – в інтервалі 38,54-40,89 кДж/моль зв'язок. Це підтверджує наявність певних структурних відмінностей у будові досліджуваних полієдрів.

Таким чином, проведені ІЧ-дослідження синтезованих каталізаторів показали, що у спектрах синтезованих каталізаторів виявлені смуги, виникнення яких пов'язане з водою, що проявляється у вигляді $\nu(OH \dots O)$ і $\delta(HON)$ груп. Саме наявність цих груп обумовлює більш високу каталітичну активність алюмофосфатного каталізатора К-6 в синтезованій серії складних оксидних каталітичних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ в реакції парціального окиснення етану, порівняно з кристалічними структурами алюмофосфатів, одержаними при $T=1173$ К. Складні оксидні алюмофосфатні каталізатори, одержані в м'яких умовах і прожарені лише до $T=973$ К володіють більш високою кислотністю поверхні саме завдяки вказаній взаємодії води з активними центрами поверхні. Це призводить до утворення брестедівських кислотних центрів, які

сприяють парціальному окисненню вуглеводнів, що повністю узгоджується з [2-5, 15-19].

Список використаних джерел

1. Бондаренко В.І., Варламов Г.Б., Вольчин І.А., Карп І.М. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. К.: Б.в., 2006. С. 299.
2. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
3. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР. Київ, 1990.
4. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1996.
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. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1982. С. 160.
7. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. С. 247.
8. Пиментел Дж., Мак-Клееллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
9. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. С. 209.
10. Литгл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 35.
11. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення

нижчих вуглеводнів на фосфатних каталізаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 34(2), 75–79.

12. 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. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 29(1), 64–66.
13. Corbridge D.E. The infrared Spectra of some Inorganic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1954, 2, 493–502.
14. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука. 1984. С. 243.
15. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир. 1973. С. 125.
16. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Фактори, що впливають на утворення кисневмісних сполук при окисненні C₁-C₂-вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 30(2), 76–80.
17. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Механізм каталітичного окиснення C₁-C₂-вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 30(2), 84–88.
18. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.
19. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О., Козьма А.А. Дослідження механізму перетворення етану на деяких складних системах імпульсним методом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 36(2), 60–64.

Стаття надійшла до редакції: 10.11.2017.

RESEARCH OF ALUMINUM PHOSPHATIC CATALYSTS IR-SPECTROSCOPIC METHOD

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

It has been established that infrared spectra of synthesized air-dry complex oxide catalytic systems of the type $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ are characterized by intensive absorption in the region of valence and deformation oscillations of OH-groups of water molecules in the structure of samples. The calcination of catalysts above 973 K leads to complete dehydration with the formation of anhydrous phosphates. The calculated values of the energy of hydrogen bonds of the E_H between Hydrogen atoms of coordinated water molecules and oxygen atoms of phosphate groups.