

УДК 661.097.3

**Ульбаев Т.С., Юнусов Х.Б.***(г. Москва)*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА  $(M1_xO_y/M2_xO_y)$ 

*Аннотация.* Методом ИК-спектроскопии исследовано диффузное отражение ряда смешанных оксидов типа  $M1_xO_y/M2_xO_y$ , которые были получены путем соосаждения и дальнейшей термической обработки ацетатов и карбониллов металлов. Также проведен анализ ИК-спектральных данных диффузного отражения смешанных оксидов для выявления их свойств в роли катализаторов.

*Ключевые слова:* катализаторы, спектроскопия, оксиды, диффузия, адсорбция, ацетат.

**T. Ulbayev, H. Yunusov***(Moscow)*EXPERIMENTAL STUDY OF COMPLEX-TYPE CATALYSTS  
 $(M1_xO_y/M2_xO_y)$ 

*Abstract.* By IR – diffuse reflectance spectroscopy several  $M1_xO_y/M2_xO_y$  type mixed oxides were studied. They were prepared by coprecipitation, and further heat treatment by acetates and metal carbonyls. Besides, to determine their properties as catalysts IR analysis of spectral data of the diffuse reflection of mixed oxides compared with the shifts of vibrational frequencies.

*Key words:* catalysts, spectroscopy, oxides, diffusion, adsorption, acetate.

Катализаторы в виде оксидных соединений широко используются в реакциях дегидрирования, окисления, дегидратации и др. Представленные в данной работе результаты изучения ИК-спектров диффузного отражения ряда смешанных оксидов ( $Fe_2O_3/Cr_2O_3$ ;  $Fe_2O_3/MoO_3$ ;  $Al_2O_3/Cr_2O_3$ ;  $Al_2O_3/MoO_3$ ;  $SnO_2/Cr_2O_3$ ;  $SnO_2/MoO_3$ ) могут быть использованы для подбора катализаторов определенных химических реакций [4, с. 255].

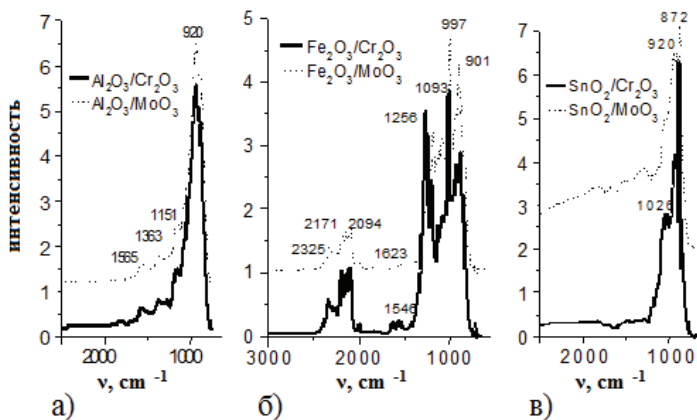
Образцы готовили следующим образом. Навески ацетатов:  $(CH_3COO)_4Sn \cdot 5H_2O$  (1г);  $(CH_3COO)_3Al \cdot 6H_2O$  (1г);  $(CH_3COO)Fe \cdot 9H_2O$  (1г) растворяли в минимальных количествах этилового спирта для получения насыщенного раствора. Далее спиртовые растворы ацетатов сме-

шивали с гексакарбонилем молибдена, растворенным в диоксиде. Массовое соотношение ацетата (носителя) и карбонила (присадки) – 10:1. Затем растворы при комнатной температуре перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. Аналогичную процедуру повторили с использованием гексакарбонила хрома и гексакарбонила вольфрама. Полученные образцы сушили в эксикаторе над прокаленным силикагелем в течение недели. Затем прокаливали в муфельной печи при температуре 800°C в течение 2 ч. [5, с. 59–61]. Для идентификации полученных продуктов использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 1–3).

ИК-спектры диффузного отражения измеряли с помощью ИК-спектрометра NICOLET «Protege» 460, снабженного приставкой с системой зеркал по методике, предложенной в [1, с. 41–46]. Перед измерением образцы в порошкообразном виде подвергали термовакуумной обработке при температуре 400°C для удаления физически адсорбированной воды. В качестве молекул теста использовали монооксид углерода и дейтерированный ацетонитрил. Адсорбцию проводили при комнатной температуре при равновесном давлении CO и давлении насыщенных паров  $CD_3CN$ .

На рис. 1 (а, б, в) приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные на образцах в широком диапазоне. При сравнении бинарных образцов  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $SnO_2$  с добавками оксидов хрома и молибдена видно, что их ИК-спектры идентичны.

**Рис. 1.** ИК-спектры диффузного отражения смешанных оксидов на основе оксидов алюминия (а), железа (б) и олова (в)



В спектрах смешанных оксидов на основе  $Al_2O_3$  в области 700–1500  $cm^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, обусловленные собственными колебаниями решеток оксидов (рис. 1, а) [3, с. 344–348].

Спектры смешанных оксидов на основе оксида железа в области 2000–2400  $cm^{-1}$  показывают полосы, характерные для карбонатных структур, образование которых происходит в процессе прокаливания. Полосы поглощения, характеризующие колебания решетки этой группы оксидов, наблюдаются в ИК-спектрах при частотах 700–1600  $cm^{-1}$  (рис. 1, б) [3, с. 344–348].

Спектральные данные смешанных оксидов на основе оксида олова в области колебаний 800–1200  $cm^{-1}$  выявляют полосы поглощения, обусловленные собственными колебаниями решеток индивидуальных оксидов (рисунок 1, в) [2, с. 700–706].

Фактор-групповой анализ числа собственных колебаний кристаллической решетки оксидов  $D_{3d}^6$ , дает следующие выражения колебательных представлений с учетом правил отбора:

$\Gamma = 2A_{1g}(KP) + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u}(ИК) + 5E_g(KP) + 4E_a(ИК)$ , представлены в табл. 1 и табл. 2.

↓

Таблица 1

Инфракрасные спектры пропускания ( $cm^{-1}$ ) (наблюдаются 6 линий):

$$\Gamma(ИК) = [2A_{1u} + 3A_{2g}] + 2A_{2u} + 4E_a(ИК) \quad [6, с. 32–37]$$

Оксид	$A_{2u}$	$E_u$	$E_u$	$E_u$	$A_{2u}$	$E_u$
$Al_2O_3$	450.2	490	559	602.0	749.9	614.2
$Cr_2O_3$	415	444	539	576	645	648
$Fe_2O_3$	230	330	379	470	545	630

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния ( $cm^{-1}$ ) (наблюдаются 7 линий):

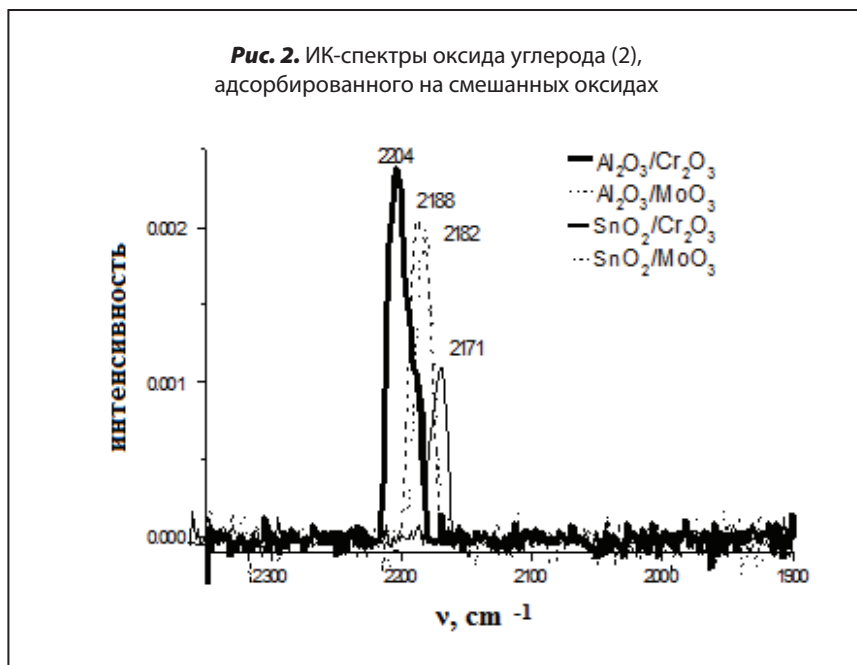
$$\Gamma(KP) = 2A_{1g} + [2A_{1u} + 3A_{2g}] + 5E_g \quad [6, с. 32–37]$$

Оксид	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$E_g$	$E_g$	$A_{1g}$	$E_g$
$Al_2O_3$	418	378	432	451	578	645	753
$Cr_2O_3$	303	–	351	397	530	551	603
$Fe_2O_3$	226	245	293	298	413	500	612

Таким образом, на поверхности смешанных оксидов (на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ ) обнаружены Бренстедовские кислотные центры. В оксидных фазах их присутствие обусловлено ионами хрома и молибдена [2, с. 700–706], концентрация которых на поверхности мала.

Для обнаружения присутствия на поверхности оксидов координационно-ненасыщенных катионов металлов (Льюисовские кислотные центры) обычно используют молекулы-тесты, например  $\text{CO}$ . На рис. 2 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные при адсорбции оксида углерода ( $\text{CO}$ ) на образцах смешанных оксидов на основе оксида алюминия и оксида олова. В спектрах образцов на основе оксида железа выделить линии, характеризующие адсорбцию  $\text{CO}$ , не представляется возможным, поскольку область частот, характерных для карбониллов, маскируется линиями от карбонатов (см. рис. 1, б).

На рис. 2 видно, что при адсорбции  $\text{CO}$  на поверхности смешанных оксидов в ИК-спектрах  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  появляются полосы валентных колебаний монооксида углерода при  $2204$  и  $2171\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы характеризуют адсорбцию  $\text{CO}$  на координационно-ненасыщенных катионах алюминия [6, с. 32–37]. Различие в положении полос в спектрах обоих смешанных систем (около  $30\text{ см}^{-1}$ ) может быть связа-

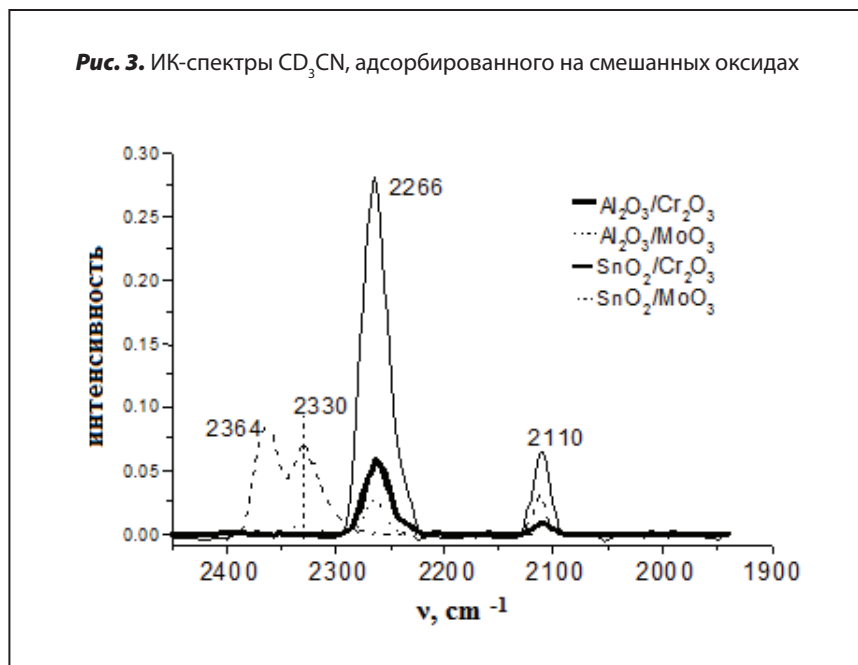


но с различным окружением поверхностных катионов  $Al^{3+}$ , вызванным присутствием оксида хрома и оксида молибдена.

При адсорбции CO на поверхности смешанных оксидов  $SnO_2/Cr_2O_3$  и  $SnO_2/MoO_3$  в спектрах появляются полосы валентных колебаний монооксида углерода при 2182 и 2188  $cm^{-1}$ , характеризующие адсорбцию CO на координационно-ненасыщенных катионах  $Sn^{4+}$  с одинаковым окружением [6, с. 32–37].

Для определения силы обнаруженных поверхностных кислотных центров была использована адсорбция дейтерированного ацетонитрила, обладающего большей основностью, чем монооксид углерода. На рис. 3 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные при адсорбции  $CD_3CN$  на образцах смешанных оксидов на основе оксидов алюминия и олова. Как и при адсорбции CO, в спектрах образцов на основе оксида железа выделить линии, характеризующие адсорбцию  $CD_3CN$ , не удалось, поскольку область частот маскируется линиями от карбонатов (см. рис. 1, б).

Видно, что при адсорбции  $CD_3CN$  в спектрах  $Al_2O_3/Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3/MoO_3$  смешанных оксидов появляются полосы поглощения, характерные для  $C\equiv N$  валентных колебаний (2266  $cm^{-1}$ ) в молекуле ацетонитри-



ла, адсорбированного на сильных Бренстедовских кислотных центрах. Помимо этой полосы в спектре  $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  присутствует полоса при  $2330\text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектре  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  наблюдается еще одна полоса при  $2364\text{ см}^{-1}$ . Эти две полосы соответствуют координации молекул ацетонитрила Льюисовскими кислотными центрами. Помимо этого, в спектрах всех четырех образцов присутствует линия при  $2110\text{ см}^{-1}$ , которая относится к деформационным колебаниям C–D связей в  $\text{CD}_3$ -группе [3, с. 344–348].

При сравнении спектров адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  видно, что на поверхности  $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  присутствуют сильные Льюисовские кислотные центры. Сдвиг частоты валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет  $77\text{--}111\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ). При этом на поверхности  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  катализатора обнаружены два типа сильных Льюисовских кислотных центров.

Предложены методики получения катализаторов путем использования экстракционно-пиролитического метода термической деструкции ацетатов.

ИК-спектры диффузного отражения по адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  и  $\text{CO}$  позволили выявить соотношение Бренстедовских и Льюисовских кислот в полученных нами соединениях, что важно для синтеза каталитических систем окислительного и дегидратирующего типа.

Полученные нами соединения смешанных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ;  $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ ) предназначены для использования в качестве катализаторов реакций дегидратации, окисления и дегидрирования, а также как адсорбенты и наполнители в хроматографии.

#### Литература:

1. *Боровков В.Ю.* Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1988. – С. 41–46.
2. *Давыдов А.Л., Касумов Ф.Б., Ефремов А.А.* Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. – № 3. – С. 700–706.
3. *Коротеев М. П., Ульбаев Т. С., Мардашев Ю. С., Лайнер Ю. А.* ИК-спектры диффузного отражения поверхности смешанных модифицированных оксидов:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ ;  $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  и других // Химические технологии. – 2010. – № 6. – С. 344–348.
4. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука., 1992. – С. 255.

5. *Ульбаев Т.С., Мардашев Ю.С., Коротеев М.П.* Получение катализаторов путем модифицирования гидроокисей алюминия, олова, железа карбонильными комплексами 3,5,6-бициклофосфит 1,2-О-изопропилиден- $\alpha$  – D глюкофуранозы // The integrated scientific journal. – 2006. – № 24 (184). – С. 59–61.

6. *Davidov A.A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. – Edmonton; Tulsa: Wiley, 2003. – 668 p.