

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ZnO-CaO , $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Н.Багирова, В.Л.Багиев, Дж.И.Мирзаи

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

Методом инфракрасной спектроскопии исследован ряд бинарных цинксодержащих катализаторов. Установлено, что Zn-Ca-O и Zn-Fe-O бинарные системы представляют собой механическую смесь исходных оксидов, в то время как в системе Zn-V-O наблюдается образование химического соединения между исходными оксидами, благодаря чему она проявляет активность в реакции окисления этанола в ацетон.

Как известно, многие каталитические процессы, в частности процессы окисления, протекают на смешанных катализаторах, состоящих из двух или нескольких компонентов. Для разработки научных основ подбора и приготовления таких катализаторов важно знать, какие изменения происходят с исходными соединениями в процессе их приготовления.

В соответствующих исследованиях применяются различные методы, среди которых, благодаря своей универсальности и информативности, особое место занимает ИК-спектроскопия.

Проведенные нами исследования показали, что на бинарных оксидных цинксодержащих катализаторах Zn-Ca-O , Zn-Fe-O и Zn-V-O этанол с высокой селективностью превращается в ацетон [1-3]. Исследование этих катализаторов методом инфракрасной спектроскопии являлось целью настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксидные катализаторы готовили методом соосаждения из соответствующих водных растворов: цинк-кальцевый – углекислого кальция и углекислого цинка, цинк-ванадиевый – углекислого цинка и метаванадата аммония, цинк-железный – углекислого кальция и азотнокислого железа. Полученные смеси сначала выпаривали и высушивали при $100-110^\circ\text{C}$, а затем прокаливали при 550°C в течение 10 часов. Для сравнения в аналогичных условиях получены индивидуальные оксиды. Оксиды цинка, кальция, железа и ванадия готовили разложением соответственно углекислого цинка, углекислого кальция, азотнокислого железа и метаванадата аммония при температуре 550°C .

Отметим, что в случае смесей углекислого цинка с метаванадатом аммония и углекислого кальция с азотнокислым железом, прокаливание проводилось ступенчато – сначала при

$250-300^\circ\text{C}$ для полного выделения оксидов азота, а затем при 550°C для формирования каталитической композиции.

ИК-спектроскопические исследования были проведены на двухлучевом спектрометре «SPECORD M-80». Образцы для снятия ИК-спектров готовили методом растирания в вазелиновом масле с последующим нанесением полученной суспензии на пластинку из KBr [4]. На 20 мг твердого катализатора использовались 2 капли вазелинового масла.

Спектры катализаторов были сняты в спектральной области $400-1100\text{ см}^{-1}$. Регистрация спектров производилась не менее двух раз при комнатной температуре. Спектры воспроизводились полностью. Во всех спектрах полоса поглощения вазелинового масла выделена звездочкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1-3 представлены инфракрасные спектры поглощения индивидуальных оксидов и их бинарных систем при различных соотношениях.

В ИК-спектре поглощения ZnO (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения в области $420-550$ (широкая, сложная), а также при 840 (узкая, слабая) и 890 (широкая, сложная), 950 (широкая, слабая). В ИК-спектре CaO низкочастотная, сложная, широкая полоса поглощения по сравнению с аналогичной полосой поглощения в спектре ZnO смещена в сторону более высоких частот, что обусловлено меньшим атомным весом кальция по сравнению с цинком. С другой стороны, полоса поглощения при 890 см^{-1} в ИК-спектре CaO является острой и не слабой. Увеличение соотношения Ca:Zn в составе бинарных Zn-Ca-O систем приводит к асимметричному уширению сложной полосы поглощения со стороны высоких частот. Необходимо отметить, что при введении оксида кальция в состав оксида цинка появление но-

вых полос поглощения не наблюдается, что позволяет утверждать, что в данной системе не наблюдается образование химических соединений.

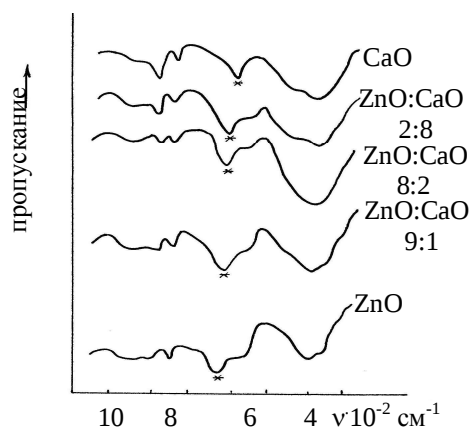


Рис.1 Инфракрасные спектры поглощения индивидуальных оксидов цинка и кальция и бинарных систем на их основе.

Как видно из рисунка 2, в бинарных Zn-Fe-O катализаторах также наблюдаются в основном характерные полосы поглощения, присущие индивидуальным оксидам цинка и железа. Сравнение соответствующих спектров на рисунке 2 показывает, что ZnO и Fe₂O₃ существенно отличаются друг от друга. Спектры же системы ZnO:Fe₂O₃=9:1 и ZnO:Fe₂O₃=2:8 практически совпадают со спектрами оксидов ZnO и Fe₂O₃ соответственно.

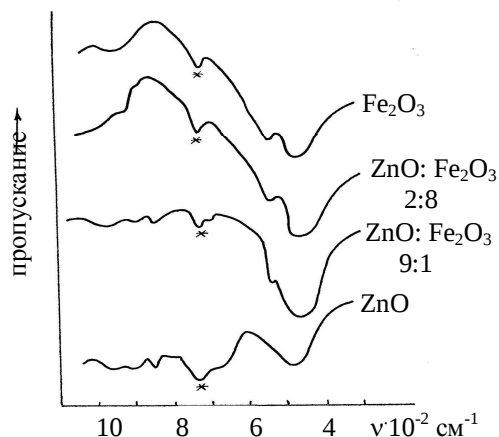


Рис.2 Инфракрасные спектры поглощения индивидуальных оксидов цинка и железа и бинарных систем на их основе.

Другими словами, как и в случае системы ZnO-CaO образование новых связей не имеет место.

В отличие от предыдущих систем, в бинарных Zn-V-O системах в зависимости от соотношения оксидов наблюдаются новые полосы поглощения. Другими словами, спектры

системы ZnO-V₂O₅ не могут рассматриваться как суперпозиция спектров соответствующих оксидов.

Оксид ванадия характеризуется спектром с полосами поглощения 490, 550-600, 630, 820. В ИК-спектрах катализатора ZnO:V₂O₅=7:3 наблюдаются полосы поглощения 450, 490, 550, 680, 805 ср., 860, 880 и 920 и 950.

В ИК-спектрах образца ZnO:V₂O₅=6:4 по сравнению с ZnO:V₂O₅=7:3 происходит относительное увеличение интенсивности полос поглощения при 550, 880 и 950 см⁻¹.

Согласно литературным данным [5], наблюдаемые полосы поглощения в области 600-800 см⁻¹ характеризуют мостиковую связь в оксидах металлов Me-O-Me, а полосы поглощения в области 800-1000 см⁻¹ – концевую связь металл-кислород.

В случае ZnO-V₂O₅ появление новых полос поглощения, а также смещение полос поглощения простых оксидов позволяет судить о наличии химического взаимодействия в данной системе.

Известно, что в ванадатах различных металлов, в зависимости от природы последних, ионы ванадия могут находиться в различных кислородных окружениях [6]. Естественно, что в случае мостиковых связей, по сравнению с концевыми связями, полоса поглощения будет проявляться в более низкочастотной области. С другой стороны, по тому факту, что в области 800-1000 см⁻¹ наблюдаются несколько полос поглощения, можно сделать вывод о низкой симметрии образованного соединения.

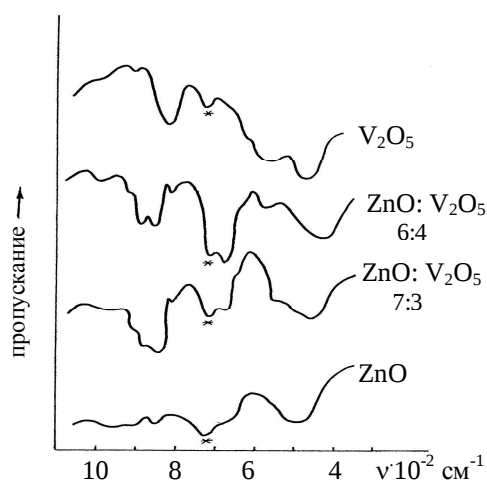


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения индивидуальных оксидов цинка и ванадия и бинарных систем на их основе.

Следует отметить также, что не исключена возможность образования твердых растворов в бинарных системах ZnO-CaO и $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$. Однако по приведенным ИК-спектрам судить об этом весьма сложно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багирова Н.Н., Багиев В.Л., Мирзоева Ф.Г., Мирзай Дж.И. // Химические проблемы. 2005. № 1. С.110.
2. Baghirova N., Guliev A., Baghiyev V. Research Advances in Rational Design of Catalysts and Sorbents. Abstract volume. France. Lion 2005. P.21.
3. Nakajima T., Harave H., Jamaquchi T., Matsuzahi I. and Mishina S. // Applied catalysis. 52. 1989. P.237.
4. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: 1982. С.327.
5. Накомото К.. ИК-спектры неорганических и органических соединений. М.: 1991. С.527.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига. 2004. С.676.

İQ-SPEKTROSKOPİYA USULU İLƏ ZnO-CaO , $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ VƏ $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$ QARIŞIQ KATALİZATORLARIN TƏDQIQI

N.N.Bağirova, V.L.Bağiyev, C.İ.Mirzai

Bir sıra binar sink tərkibli katalizatorlar İQ-spektroskopiya usulu ilə tədqiq olunublar. Müəyyən olunub ki, Zn-Ca-O və Zn-Fe-O binar sistemləri hazırlanan oksidlərinin mexaniki qarışığı olduqda, Zn-V-O sistemində kimyəvi birləşmə əmələ gəlir, buna görə də bu sistem etanolun asetona oksidləşməsində aktivliyi göstərir.

STUDY INTO MIXED Zn-Ca-O , Zn-V-O AND Zn-Fe-O BINARY CATALYSTS BY MEANS OF INFRA-RED SPECTROSCOPY

N.N.Baghirova, V.L.Baghiyev, J.I.Mirzai

Using the method of infra-red spectroscopy, a number of binary zinc containing catalysts has been analysed. Established that Zn-Ca-O and Zn-Fe-O binary systems represent a mechanical mixture of initial oxides while in Zn-V-O system there is observed a formation of chemical compound between initial oxides that is why the given system shows activity in the reaction of oxidation of ethanol into acetone.