

УДК 544.47:543.42

**ИК ФУРЬЕ АНАЛИЗ СМЕШАННОГО ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ , ПОЛУЧЕННОГО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**Вафокулов К.М.<sup>1</sup>, магистрантНаучные руководители: Хатамова М.С.<sup>1</sup>, к.х.н., профессор, Оманов Б.Ш.<sup>2</sup>,  
д.т.н., профессор<sup>1</sup>Навоийский государственный университет  
г. Навои

**Аннотация:** В данной работе исследованы ИК Фурье характеристики смешанного оксидного катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ , полученного при различных условиях кислотной и термической обработки. Целью исследования являлось выявление влияния концентрации кислоты и температуры обработки на поверхностные и структурные особенности катализатора. В качестве объектов исследования были рассмотрены три образца, отличающиеся условиями получения. Анализ ИК Фурье спектров показал, что изменение режимов обработки приводит к различиям в интенсивности полос, связанных с гидроксильными группами, адсорбированной влагой и связями типа металл–кислород. Установлено, что образец, полученный при 30% кислотной обработке и температуре 100°C, характеризуется наиболее сбалансированным спектральным профилем и может рассматриваться как наиболее перспективный для последующих каталитических испытаний. Полученные результаты подтверждают информативность ИК Фурье спектроскопии при оценке влияния условий синтеза на свойства смешанных оксидных катализаторов.

**Ключевые слова:** смешанный оксидный катализатор, инфракрасная Фурье спектроскопия,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ , кислотная обработка, термическая обработка, поверхностные свойства, катализатор, оксидные системы

Метилацетат является важным кислородсодержащим органическим соединением, широко применяемым в качестве растворителя, промежуточного продукта органического синтеза и компонента ряда химико-технологических процессов. Одним из наиболее доступных способов его получения считается реакция этерификации уксусной кислоты метанолом. Несмотря на относительную простоту данного процесса, его практическая эффективность во многом определяется природой катализатора, так как равновесный характер этерификации требует подбора каталитической системы, способной обеспечивать высокую активность и устойчивость в условиях реакции. В современных исследованиях подчеркивается, что развитие гетерогенных кислотных катализаторов остается одним из ключевых направлений совершенствования процессов получения сложных эфиров [1].

Традиционные гомогенные кислотные катализаторы, применяемые в реакциях этерификации, хотя и обеспечивают высокую скорость процесса, обладают рядом существенных недостатков, к которым относятся коррозия оборудования, сложность отделения катализатора от реакционной массы,

образование побочных отходов и дополнительные стадии нейтрализации. В связи с этим все большее внимание уделяется твердым кислотным катализаторам на основе смешанных оксидов металлов. Особый интерес вызывают системы, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , поскольку сочетание этих компонентов позволяет варьировать кислотность поверхности, термическую устойчивость и текстурные характеристики материала. Показано, что смешанные оксиды на основе кремнезема и оксида циркония, а также алюмосиликатные системы обладают перспективными свойствами для кислотно-катализируемых превращений [2].

Важным этапом изучения подобных материалов является установление влияния условий синтеза на их структурные и поверхностные характеристики. Одним из наиболее информативных методов такого анализа является ИК Фурье спектроскопия, позволяющая выявлять особенности химических связей, гидроксильных групп и поверхностных функциональных центров, формирующихся в результате кислотной и термической обработки. Для  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержащих твердых кислот установлено, что изменение условий модификации поверхности приводит к существенным изменениям кислотных свойств и, как следствие, может определять дальнейшее каталитическое поведение материала [3]. В связи с этим исследование ИК Фурье характеристик смешанного оксидного катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ , полученного при различных условиях кислотной и термической обработки, представляет научный и практический интерес.

В работе объектом исследования служил смешанный оксидный катализатор состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ , полученный в различных условиях кислотной и термической обработки. Для сравнительного анализа были использованы три образца катализатора. Первый образец был получен при 20% кислотной обработке и температуре  $120^\circ\text{C}$ , второй образец при 30% кислотной обработке и температуре  $100^\circ\text{C}$ , третий образец при 30% кислотной обработке и температуре  $200^\circ\text{C}$ . Для удобства интерпретации результатов в работе данные образцы условно обозначены как К-1, К-2 и К-3 соответственно.

Исследование структуры и поверхностных характеристик образцов проводили методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Спектры регистрировали в режиме QATR, что позволило получить сведения о состоянии поверхностных функциональных групп и особенностях химических связей в исследуемых материалах [4]. Согласно данным спектральных файлов, для каждого образца использовали 45 сканирований при спектральном разрешении  $4\text{ см}^{-1}$ . Такой режим регистрации обеспечивал сопоставимость спектров и возможность их корректного сравнительного анализа.

На первом этапе обработки данных выполняли визуальное сопоставление ИК Фурье-спектров образцов, полученных в различных условиях. Основное внимание уделяли изменениям формы и интенсивности полос поглощения в характерных областях спектра, которые могут быть связаны с валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп, адсорбированной воды, а также связей типа металл–кислород и металл–кислород–металл [5]. Сравнение таких участков спектра позволяло оценить влияние кислотной

обработки и температуры на формирование поверхностной структуры смешанного оксидного катализатора.

На втором этапе проводили качественную интерпретацию спектральных данных с учетом результатов библиотечного сопоставления, представленных в отдельных отчетах по образцам. Данный подход использовали не для окончательной идентификации вещества, а как вспомогательный инструмент при интерпретации сходства отдельных спектральных признаков и оценки степени изменения поверхности при варьировании условий получения.

Сравнительный анализ образцов выполняли по принципу условно постоянной методики измерения, при которой различия в спектрах связывали прежде всего с условиями кислотной и термической обработки. Это позволило рассматривать выявленные изменения ИК Фурье-характеристик как следствие модификации поверхности катализатора под воздействием концентрации кислоты и температуры обработки. На основании полученных спектральных данных оценивали, какой из режимов синтеза в большей степени способствует формированию выраженных структурных особенностей смешанного оксидного материала.

В ходе ИК Фурье исследования установлено, что все три образца смешанного оксидного катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$  сохраняют общий спектральный профиль, характерный для неорганических оксидных систем. При этом различия между образцами проявляются прежде всего в интенсивности широкополосного поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп и адсорбированной воды, а также в низкочастотной области, связанной с колебаниями типа металл–кислород и металл–кислород–металл. Подобная интерпретация согласуется с литературными данными, согласно которым FT-IR спектроскопия позволяет фиксировать изменения поверхностной химии и кислородсодержащих функциональных групп в процессе подготовки и термической обработки металлооксидных каталитических систем [6].

**Таблица 1.**

**Сравнительная характеристика FTIR наблюдений для образцов катализатора, полученных в различных условиях**

| Образец | Условия обработки              | Наблюдаемая картина по FTIR спектру                                                                  | Возможная интерпретация                                                                                       |
|---------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| К-1     | 20% кислотная обработка, 120°C | Более выражены полосы, связанные с гидроксильными группами и адсорбированной влагой                  | Поверхность остается более гидроксильной, а процессы конденсации, вероятно, протекают не полностью            |
| К-2     | 30% кислотная обработка, 100°C | Спектральный профиль выглядит более уравновешенным, признаки оксидной матрицы выражены отчетливее    | Формируется относительно стабильная поверхность, на которой сохраняются функционально важные кислотные центры |
| К-3     | 30% кислотная обработка, 200°C | В низкочастотной области полосы выглядят более структурированными, а гидроксильная область ослаблена | При повышенной температуре усиливаются дегидроксильрование и структурная перестройка оксидной матрицы         |

Образец К-1, полученный при 20% кислотной обработке и температуре 120°C, по сравнению с другими вариантами характеризуется более выраженными признаками поверхностной гидратации. Это позволяет предположить, что при менее жесткой кислотной обработке и умеренной температуре на поверхности сохраняется большее число гидроксильных групп и адсорбированной влаги. Подобная картина согласуется с данными о смешанных оксидных системах  $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , для которых изменение условий обработки влияет на степень структурной упорядоченности, площадь поверхности и количество доступных кислотных центров, а также может определять активность катализатора в реакциях этерификации [7].

Для образца К-2, обработанного 30% кислотой при 100°C, наблюдается более сбалансированное сочетание спектральных признаков. С одной стороны, усиление кислотной обработки должно способствовать модификации поверхности и формированию более выраженных кислотных центров, а с другой стороны, сравнительно мягкий температурный режим не приводит к чрезмерной потере поверхностных гидроксидов. Такое сочетание представляется наиболее благоприятным для дальнейшего использования материала как предкатализатора кислотно-катализируемых процессов. Подобный вывод косвенно согласуется с литературными данными о  $\text{SnO}_2$ -содержащих катализаторах, для которых состояние поверхности, наличие кислых участков и характер модификации напрямую влияют на их пригодность для реакций этерификации [8].

Образец К-3, полученный при 30% кислотной обработке и температуре 200°C, демонстрирует признаки более глубокой термической трансформации поверхности. Вероятно, повышение температуры способствует частичному удалению физически и химически связанной воды, а также уплотнению оксидной матрицы, что отражается в относительном ослаблении гидроксильной области и более структурированном виде низкочастотной части спектра. В литературе показано, что рост температуры кальцинации способен повышать кристалличность и изменять кислотно-основные свойства оксидного катализатора, но одновременно может уменьшать число доступных поверхностных групп, критически важных для кислотно-катализируемых реакций [9].

Сопоставление трех образцов позволяет заключить, что кислотная и термическая обработка заметно влияют на ИК Фурье характеристики катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ . При этом К-1 можно рассматривать как более гидратированный вариант поверхности, К-3 как более термически перестроенный образец, тогда как К-2 занимает промежуточное положение и по совокупности спектральных признаков выглядит наиболее перспективным для последующих каталитических испытаний. Такой вывод носит предварительный характер и основан именно на сравнении ИК Фурье профилей, однако он согласуется с данными о смешанных системах  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в которых каталитическая активность связана с количеством доступных кислотных центров, текстурными характеристиками и синергией между оксидными компонентами [10].

В результате проведенного ИК Фурье исследования установлено, что условия кислотной и термической обработки оказывают заметное влияние на

поверхностные характеристики смешанного оксидного катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SnO}_2$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{SiO}_2$ . Сравнение образцов, полученных при различных режимах обработки, показало, что изменение концентрации кислоты и температуры приводит к различиям в интенсивности полос, связанных с гидроксильными группами, адсорбированной влагой и связями типа металл–кислород. Это свидетельствует о перестройке поверхности катализатора и изменении его структурного состояния.

Установлено, что образец К-1 характеризуется более выраженными признаками гидратированной поверхности, образец К-3 демонстрирует более глубокую термическую трансформацию, тогда как образец К-2 отличается наиболее уравновешенным спектральным профилем. По совокупности выявленных ИК Фурье признаков именно образец К-2 можно рассматривать как наиболее перспективный вариант для дальнейших каталитических испытаний.

Таким образом, ИК Фурье спектроскопия подтвердила свою информативность при исследовании смешанных оксидных катализаторов данного типа и позволила оценить влияние условий получения на их поверхностные свойства. Полученные результаты могут служить основой для последующего изучения каталитической активности образцов в реакциях этерификации и выбора оптимальных условий синтеза катализатора.

### Список литературы

1. Mannu A., Mele A. Fischer-Speier Esterification and Beyond: Recent Mechanistic Advances // *Catalysts*. 2024. Т. 14. № 12. Art. 931. DOI: 10.3390/catal14120931.
2. Maresz K., Ciemięga A., Bezkosty P., Kornaus K., Sitarz M., Krzywiecki M., Mrowiec-Białoń J. Insight into Structural and Physicochemical Properties of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  Monolithic Catalysts with Hierarchical Pore Structure: Effect of Zirconium Precursor // *Catalysts*. 2023. Т. 13. № 12. Art. 1516. DOI: 10.3390/catal13121516.
3. Zhu C., Zhang X., Xu W., Zheng Y., Tian B., Chen X., Zhu W. A Radio Frequency Plasma-Modified  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / $\text{SnO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Solid Superacid Catalyst Applied for the Esterification of Tyrosine // *Catalysts*. 2025. Т. 15. № 3. Art. 255. DOI: 10.3390/catal15030255.
4. Al-Amin K., Kawsar M., Mamun M.T.R.B., Hossain M.S. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review // *Nanoscale Advances*. 2025. Т. 7. С. 6677–6702. DOI: 10.1039/D5NA00522A.
5. Al-Abadleh H.A., Grassian V.H. FT-IR Study of Water Adsorption on Aluminum Oxide Surfaces // *Langmuir*. 2003. Т. 19. № 2. С. 341–347. DOI: 10.1021/la026208a.
6. Bogeat-Barroso A., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., Serano V.G. Support Surface Chemistry Evolution During the Preparation of Metal Oxide-Activated Carbon Catalysts by Wet Impregnation: A FT-IR Spectroscopy Analysis // *Compounds*. 2025. Т. 5. № 3. Art. 36. DOI:

10.3390/compounds5030036.

7. Nayebzadeh H., Saghatoleslami N., Tabasizadeh M. Application of microwave irradiation for fabrication of sulfated ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite via combustion method for esterification reaction: process condition evaluation // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2019. T. 9. № 2. DOI: 10.1007/s40097-019-0304-y.

8. Naghmash M.A., El-Molla S.A., Mahmoud H.R. Synthesis and characterization of novel chlorinated SnO<sub>2</sub> nanomaterials for biodiesel production via stearic acid esterification with methanol // Advanced Powder Technology. 2022. T. 33. Art. 103532. DOI: 10.1016/j.apr.2022.103532.

9. Sistani A., Saghatoleslami N., Nayebzadeh H. Influence of calcination temperature on the activity of mesoporous CaO/TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst in the esterification reaction // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2018. T. 8. № 3. DOI: 10.1007/s40097-018-0276-3.

10. García-Sancho C., Jiménez-Gómez C.P., Viar-Antuñano N., Cecilia J.A., Moreno-Tost R., Mérida-Robles J.M., Requies J., Maireles-Torres P. Evaluation of the ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as catalysts in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol // Applied Catalysis A: General. 2021. T. 609. Art. 117905. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117905.