

УДК 544.4:546.55:546.65

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ МЕДИ И ЦЕРИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

И.В. Романова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, khain@ispe.kiev.ua*

Из цитратных растворов синтезированы прекурсоры для получения индивидуальных и смешанных оксидов меди (II) и церия (IV). С использованием дериватографии определены минимальные температуры разложения прекурсоров и составы соединений, образующихся в процессе термоллиза. Оксиды, полученные термической обработкой прекурсоров при 400°C, изучены с помощью рентгенофазового анализа и низкотемпературной десорбции азота. Показано, что образование твердого раствора между компонентами и наличие в образце большого количества микронор обеспечивают высокую каталитическую активность смесей оксидов в реакции окисления этанола.

ВВЕДЕНИЕ

Широко используемые промышленные катализаторы для окисления органических веществ, в том числе этанола, можно разделить на три группы – благородные металлы, нанесенные на различные носители [1, 2], оксиды переходных металлов [3–5] и материалы со структурой перовскита [6, 7]. В последнее время много внимания уделялось развитию синтетических методов, что существенно повысило активность оксидных материалов.

Ранее была предложена методика синтеза оксидов металлов из цитратных растворов [8–10], преимуществом которой является возможность получения оксидов с развитой поверхностью при сравнительно невысокой температуре обработки. При наличии в системе нескольких металлов методика гарантирует однородность их распределения в структуре. В данной работе приведены исследования морфологии индивидуальных и смешанных оксидов меди и церия, а также проанализировано ее влияние на каталитические свойства полученных соединений в реакциях окисления этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прекурсоры для синтеза оксидов получены смешиванием растворов нитратов меди (II) и церия (III) с лимонной кислотой. Термическое разложение прекурсоров исследовали на модернизированном дериватографе Q-1500D.

Каталитические испытания проводили в реакторе проточного типа при атмосферном давлении в интервале температур 140–320°C. Используемая в реакции воздушно-этанольная смесь содержала 0,5–1,5 моль этанола. Анализ реагентов и продуктов окисления осуществляли на газовом хроматографе Shimadzu GR-14B.

После термической обработки прекурсоров полученные индивидуальные и смешанные оксиды были изучены с использованием рентгеновской дифрактометрии (Philips PW 1830/40 Cu-K α излучение, $\lambda = 0,15418$ нм). Удельная поверхность $S_{уд}$ измерена методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота с использованием газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Распределение пор по радиусам рассчитано по десорбционным ветвям изотерм с помощью программы Nova Win 2.0 по методу ВЖН и t-методу.

Для каталитических испытаний был синтезирован ряд соединений следующего состава – CuO, 0,25CuO–0,75CeO $_2$, 0,5CuO–0,5CeO $_2$, 0,75CuO–0,25CeO $_2$, CeO $_2$. Методика [8–10] включала следующие этапы – смешивание растворов нитрата металла (или металлов) с лимонной кислотой (отношение общего количества металлов к кислоте всегда равнялось 1:2). Упариванием раствора при 80°C получена полимерная смола. Далее смола была высушена при температуре 120°C; процесс сушки сопровождается значительным увеличением объема с выделением

физически связанной воды и оксидов азота (элементный анализ смолы и прекурсоров проведен ранее для оксида цинка [10]). Образовавшийся при сушке порошок служил прекурсором для дальнейшего получения оксидов вышеперечисленного состава.

С целью определения минимальной температуры, необходимой для разложения цитратных прекурсоров до оксидов, все образцы исследованы с использованием метода дериватографии. Термогравиметрические (ТГ) кривые для индивидуальных соединений приведены на рис. 1.

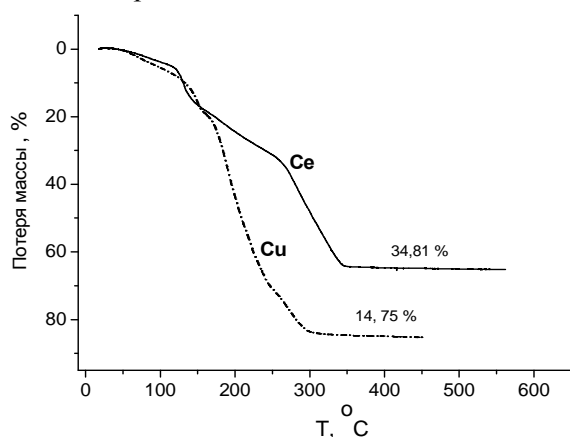


Рис. 1. Термогравиметрические кривые для цитратных прекурсоров на основе солей меди и церия

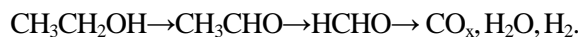
Процесс разложения прекурсоров для двух исследованных металлов отличается мало. Кривые ДТА (дифференциальный термический анализ) содержат по два экзотермических пика. Один соответствует отщеплению физически связанной воды и кристаллизации предположительно цитратов металлов (130°C для церия и 150°C для меди). Второй пик, отвечающий значительно большим потерям массы, расположен в интервале температур 200–300°C (медь) и 250–350°C (церий). В конце этих интервалов образуются оксиды соответствующих металлов, что позже было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Исходя из образования CuO (остаток 14,75% по кривым ТГ, рис. 1) и CeO₂ (34,81%), а также литературных данных (термическое разложение лимонной кислоты [8]), был предложен состав исходных соединений, а также продуктов разложения на разных стадиях. Медь, аналогично цинку, образует цитрат Cu(C₆H₇O₇)₂·nH₂O (n = 5–6). В области

120–180°C происходит удаление координационной и внутримолекулярной воды с образованием аконитата меди Cu(C₆H₅O₆)₂ (теоретическая потеря массы 24,4%). Далее в интервале температур 200–250°C наблюдается постепенное разложение аконитата до цитратоната состава 1:1 CuC₅H₄O₄ (потеря массы 64,6%) и удаление цитраконового ангидрида (250–300°C).

Для прекурсора, содержащего церий, исходным соединением является аконитат состава 1:2 – Ce(C₆H₄O₆)₂. Возможно, он содержит небольшое количество воды (2–4%), которая удаляется до 130°C. Соединение, образующееся при 270°C, скорее всего, является аконитатом состава 1:1 (потеря массы 37,3%). При нагревании его до 300°C удаляется молекула CO₂ и образуется итаконат формулы CeC₅H₂O₄, а затем оксид церия (350°C).

На основании исследований термического разложения прекурсоров наиболее оптимальной температурой термообработки выбрана 400°C. Ряд полученных оксидов тестирован в качестве катализаторов в реакциях окисления этанола. Из литературы известно, что окисление этанола происходит в несколько стадий по схеме [6]



Возможна также дегидратация этанола, что, в сочетании с окислением, дает еще ряд продуктов, основным из которых является этилацетат. Образование и количественный выход соединений зависит от многих факторов, в том числе от температуры реакции, количества кислорода, а также природы катализатора.

На рис. 2 приведены результаты исследований окисления этанола до CO₂ с использованием в качестве катализаторов полученных образцов. Видно, что наиболее активным является образец состава 0,25CuO–0,75CeO₂, полная конверсия этанола на котором происходит при 220°C. Его свойства значительно превосходят свойства индивидуальных оксидов, а также образца, содержащего эквимольные количества двух оксидов. На рисунке не приведены данные для образца, содержащего наибольшее количество меди (0,75CuO–0,25CeO₂), потому что его каталитическая активность идентична образцу со 100% содержанием меди.

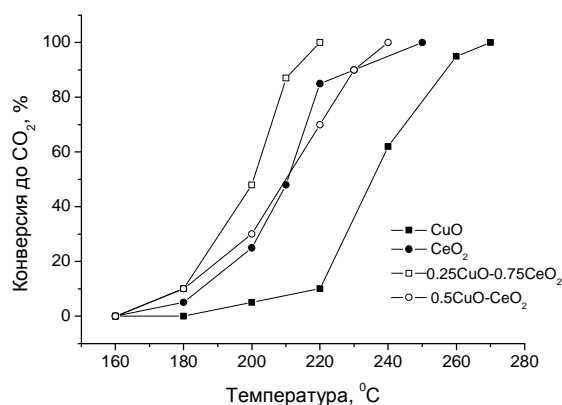


Рис. 2. Зависимость конверсии этанола до CO₂ от температуры реакции в присутствии катализаторов на основе оксидов меди и церия, полученных разложением соответствующих цитратных прекурсоров при температуре 400°C

Основным продуктом окисления этанола зафиксирован CO₂, при невысоких температурах в небольших количествах образуется ацетальдегид (5%), в то время как на индивидуальных оксидах его выход более значителен (15% на CeO₂ и 45% на CuO). Мы не сравнивали каталитические свойства полученных материалов с другими оксидными катализаторами [1–6] в связи с многообразием образующихся продуктов окисления. Преимуществом исследуемых образцов является полная конверсия этанола с получением единственного продукта.

Для выяснения влияния морфологии соединений на их каталитическую активность был использован метод рентгенофазового анализа. Определено, что после термообработки прекурсоров при 400°C как в индивидуальных, так и в смешанных образцах присутствуют в разной степени сформировавшиеся кристаллические фазы оксидов (рис. 3). Рентгенограммы индивидуальных оксидов содержат дифракционные пики, характерные для фаз CeO₂ (церинит, $2\theta = 28,57^\circ, 33,11^\circ$ и $47,53^\circ$) и CuO (тенорит, $2\theta = 35,76^\circ$ и $38,96^\circ$) [11]. В смешанных образцах фаза CuO не проявляется. Ранее [9] было установлено, что при 400°C кристаллическая структура оксида церия практически сформирована, в то время как часть оксида меди остается в аморфном состоянии. Прокаливание этих образцов при 900°C приводит к совпадению рассчитанных составов и полученных из рентгенофазового анализа.

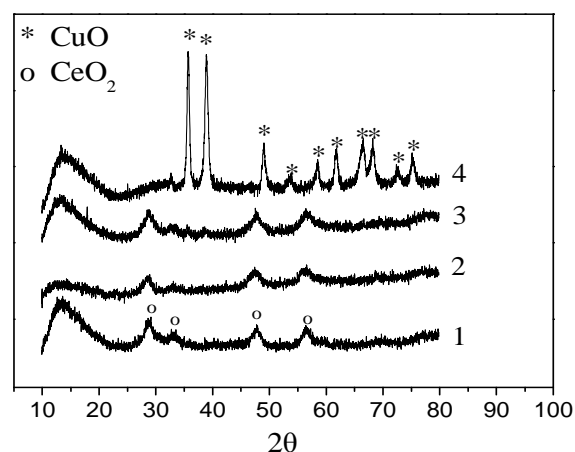


Рис. 3. Рентгенограммы образцов CeO₂ (1), 0,25CuO–0,75CeO₂ (2), 0,5CuO–0,5CeO₂ (3) и CuO (4), полученных из цитратных прекурсоров термообработкой 400°C

Есть мнение [12], что взаимосоуществование оксидов меди и церия возможно в различных вариантах. Во-первых, оксид меди может покрывать слоем частицы оксида церия. Во-вторых, возможно частичное проникновение ионов меди в решетку церинита, что сказывается на изменении параметров последней (образование твердого раствора). Третий вариант – формирование отдельной фазы CuO; он реализуется для образца с наибольшим содержанием меди (75%) – фаза тенорита четко проявляется в рентгенограмме.

Были рассчитаны параметры решетки для чистого оксида церия – 0,5412 нм (литературное значение 0,5411 нм), а также для смешанных образцов с различным содержанием меди 0,5401 (0,25CuO–0,75CeO₂) и 0,5406 нм (0,5CuO–0,5CeO₂). Уменьшение параметров решетки для этих образцов свидетельствует об образовании твердого раствора, и связано это с тем, что ионы Cu²⁺ (радиус 0,079 нм) замещают в решетке более крупные ионы Ce⁴⁺ (радиус 0,092 нм) [12]. Цитратный метод синтеза гарантирует равномерное распределение ионов металлов на всех стадиях, что упрощает образование твердых растворов. Характерной особенностью частично замещенной медью церинитной структуры CeO_{2-x} является возникновение дополнительных кислородных вакансий [13], что, возможно, и сказывается на проявлении каталитической активности. Аморфный оксид меди, не вошедший в состав твердого раствора, с повышением температуры образует отдельную кристаллическую фазу.

Важным этапом в исследовании катализаторов является определение характеристик пористости, в первую очередь, удельной поверхности образцов. В таблице приведены характеристики оксидов, полученные при анализе изотерм сорбции-десорбции азота, а также рентгенограмм; по данным последних по уравнению Шеррера рассчитан размер кристаллитов ($D_{ш}$). Используя величины $S_{уд}$, найден размер частиц D_c , в предположении их сферической формы. Все полученные образцы наноразмерны; превышение значения D_c над $D_{ш}$ свидетельствует об образовании агломератов [10].

Таблица. Характеристики пористости и размер частиц индивидуальных и смешанных оксидов меди и церия, термообработанных при температуре 400°C

Образец	CuO	CeO ₂	0,25CuO - 0,75CeO ₂	0,5CuO- 0,5CeO ₂
Пара- метры				
$S_{уд}, м^2/г$ общая	4,98	40,51	51,13	79,11
БЭТ				
$S_{уд}, м^2/г$ микропор t-метод	0,53	22,75	23,28	1,20
$V,$ см ³ /г БЭТ	0,01977	0,0857	0,07249	0,1783
Доля мик- ропор, % t-метод	1,1	10,1	16,3	0,2
$r_{ср}, нм$	7,9	4,2	2,8	4,5
$r_{дес}, нм$	9,3	1,9	1,9	1,9
$D_{ш}, нм$	25	8	5	5
$D_c, нм$	188	20	17	11

Из таблицы следует, что минимальным объемом сорбционных пор и наименее развитой удельной поверхностью обладает оксид меди; удельная поверхность оксида церия на порядок больше. Еще большие значения $S_{уд}$ у смешанных образцов, причем следует отметить, что они не являются суммой удельных поверхностей оксидов, что подтверждает существование не механической смеси, а принципиально новых структур.

Особенностью полученных образцов является то, что, несмотря на значительное различие величин удельных поверхностей, радиусы пор у оксида церия и смешанных образцов одинаковы (ВНН). Наибольшим количеством мезопор обладает образец 0,5CuO–0,5CeO₂, в то время как образец 0,25CuO–0,75CeO₂ имеет наибольшую среди всего ряда изученных об-

разцов долю микропор – 16,3%. Возможно, именно это обстоятельство и определяет его более высокую каталитическую активность в реакциях окисления этанола по сравнению с образцом 0,5CuO–0,5CeO₂ (при изучении окисления СО на этих же образцах такой особенности выявлено не было [9]). Превышение каталитической активности образца 0,5CuO–0,5CeO₂ по сравнению с индивидуальным оксидом церия, можно объяснить вдвое большей удельной поверхностью.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований были определены отличия в морфологии изученных образцов, которые могут служить критериями отбора перспективных катализаторов в реакциях окисления. Во-первых, образование твердого раствора между двумя оксидами создает дополнительное число кислородных вакансий. Во-вторых, активные катализаторы имеют высокие значения удельной поверхности и большую долю микропор.

Автор благодарит Т. Ioannides и D. Delimaris за предоставленные данные каталитических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hsu S.-N., Bi J.-L., Wang W.-F. et al. Low-temperature partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – N 2. – P. 693–699.
2. Mattros L.V., Noronha F.B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts // J. Power Sources. – 2005. – V. 145, N 1. – P. 10–15.
3. Liguras D.K., Goundani K., Verykios X.E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts // J. Power Sources. – 2004. – V. 130, N 1–2. – P. 30–37.
4. Morales M.R., Barbero B.P., Lopez T. et al. Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts supported on TiO₂ and ZrO₂ for ethanol total oxidation // Fuel. – 2009. – V. 88, N 11. – P. 2122–2129.
5. Lakshmi L.J., Aleya E.C. ESR, FT-Raman spectroscopic and ethanol partial oxidation studies on MoO₃/SnO₂ catalysts made by

- metal oxide vapor synthesis // Catal. Lett. – 1999. – V. 59, N 1. – P. 73–77.
6. Douvartzides S., Tsiakaras P. Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type catalysts // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – P. 849–855.
 7. Yude W., Xiaodan S., Yanfeng L. et al. Perovskite-type NiSnO_3 used as the ethanol sensitive material // Solid State Electron. – 2000. – V. 44, N 11. – P. 2009–2014.
 8. Фарбун И.А., Романова И.В., Териковская Т.Е. и др. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773–1778.
 9. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А. и др. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // Доповіді НАН України. – 2008. – № 10. – С. 153–158.
 10. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Синтез и исследования свойств наноразмерных материалов на основе оксида цинка, полученных из лимоннокислых растворов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 6. – С. 130–134.
 11. Pintar A., Batista J., Hocevar S. TPR, TPO and TPD examinations of $\text{Cu}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-y}$ mixed oxides prepared by coprecipitation, by sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 285, N 1. – P. 218–231.
 12. Luo M.-F., Song Y.-P., Wang X.-Y. et al. Preparation and characterization of nanostructured $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution with high surface area and its application for low temperature CO oxidation // Catal. Comm. – 2007. – V. 8, N 5. – P. 834–838.
 13. Shan W., Feng Z., Li Z. et al. Oxidative steam reforming of methanol on $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_y$ catalysts prepared by deposition-precipitation, coprecipitation, and complexation-combustion method // J. Catal. – 2004. – V. 228, N 1. – P. 206–217.

Поступила 02.11.2010, принята 12.11.2010

Каталітична активність оксидів міді та церію в реакції окиснення етанолу

І.В. Романова

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна, khain@ispe.kiev.ua

З цитратних розчинів синтезовано прекурсори для отримання індивідуальних та мішаних оксидів міді (II) та церію (IV). З використанням методу дериватографії визначено мінімальні температури, необхідну для розпаду прекурсорів, та склад сполук, які утворюються у процесі термічного розкладу. Оксиди, отримані після термічної обробки прекурсорів при температурі 400°C , вивчено за допомогою рентгенофазового аналізу та низькотемпературної десорбції азоту. Показано, що утворення між компонентами твердого розчину та наявність у зразка великої кількості мікропор вивчає високу каталітичну активність сумішей оксидів в реакції окиснення етанолу.

Catalytic Activity of Copper and Cerium Oxides in Reaction Of Ethanol Oxidation

I.V. Romanova

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, khain@ispe.kiev.ua

Precursors for obtaining individual and mixed cupric and ceric oxides have been synthesized from citric solutions. Minimal temperatures for precursor decomposition and the composition of obtained compounds were determined by thermogravimetric analysis. Oxides obtained by the thermal treatment of precursors at 400°C have been studied using X-ray diffraction method and low temperature of nitrogen desorption. It was shown that the formation of solid solution between the components and the large quantity of micropores in the sample causes the high catalytic activity of oxide mixtures ethanol oxidation.