

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО Me/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2012 г. **Е.Ю. Либерман,**
Б.С. Клеусов, А.И. Михайличенко,
Т.В. Конькова, А.В. Хорошилов

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

Введение

Защита окружающей среды от токсичного действия газов промышленных предприятий и транспорта — одна из наиболее актуальных проблем современной прикладной химии. Основными загрязнителями атмосферы являются продукты неполного сгорания топлива — монооксид углерода, углеводороды, оксиды азота, сажа и др. Перспективным и технологичным методом обезвреживания стала каталитическая нейтрализация, суть которой заключается в конверсии токсичных компонентов до CO₂, H₂O, N₂. В настоящее время наиболее совершенными катализаторами обезвреживания отходящих и сбросных газов являются катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd, Rh). Однако ограниченные запасы, высокая стоимость, тенденция к спеканию благородных металлов привели к поиску новых альтернативных систем на основе оксидов d- и f-элементов [1–3].

Согласно данным [2–4], наиболее перспективными катализаторами детоксикации являются церийсодержащие твердые растворы, имеющие кристаллическую кубическую решетку. Введение ионов d- и f-переходных элементов в кристаллическую решетку диоксида церия вызывает образование многочисленных решеточных дефектов как на поверхности, так и в объеме, создавая предпосылки для

высокой подвижности кислорода, и, как следствие, для увеличения каталитической активности.

На основании изложенного большой интерес представляют каталитические системы на основе твердого раствора Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂, проявляющего активность в самых разнообразных окислительно-восстановительных химических реакциях: низкотемпературном окислении формальдегида, селективном окислении монооксида углерода в токе водорода (PROX), окислении дизельной сажи и летучих органических соединений, в каталитическом восстановлении NO аммиаком при низких температурах и т.д. [5–12].

Цель настоящей работы состояла в синтезе и исследовании каталитических свойств твердых растворов Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ и Me/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ (где Me — Cu, Ag) в реакции окисления монооксида углерода.

Экспериментальная часть

Синтез твердого раствора Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ проводили путем химической гомогенизации, состоящей из следующих этапов: получение прекурсора совместным осаждением малорастворимых соединений церия и марганца, старение осадка, фильтрование, промывка, сушка и прокаливание. В качестве исходных веществ использовали нитрат церия(III) и ацетат марганца(II). Растворы, исходные концентрации солей в которых составляли 0,5 моль/л, предварительно смешивали в соотношении 1 : 1. Осаждение проводили раствором гидроксида аммония (13,5 моль/л) при температуре 40 °С и рН на завершающей стадии осаждения 10–11, что соответствовало полному осаждению ионов церия и марганца.

Либерман Е.Ю. — канд. хим. наук, доцент кафедры ТНВ.
Тел.: (916) 236-83-30. E-mail: el-liberman@mail.ru

Клеусов Б.С. — аспирант той же кафедры. Тел.: (905) 715-54-38

Михайличенко А.И. — д-р хим. наук, проф., заведующий той же кафедры.

Конькова Т.В. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры.
Тел.: (906) 727-06-55

Хорошилов А.В. — канд. хим. наук, начальник НИЧ (Тушинский комплекс), рук. ЦКП им. Д.И. Менделеева. Тел.: (495) 495-15-34. E-mail: avkhor@inbox.ru

При синтезе добавляли раствор пероксида водорода (1 мол.%) в мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Mn} + \text{Ce}) = 1$. Полученные осадки подвергали «старению», выдерживая 1 ч под слоем маточного раствора без перемешивания. Затем осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 100 °С в течение 20 и 3 ч прокаливали при 500 °С.

По аналогичной методике осуществлялся синтез индивидуальных компонентов — оксидов церия и марганца.

Активные компоненты — оксиды меди и серебра — наносили путем пропитки синтезированного порошка $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ растворами нитратов соответствующих солей. Концентрация нитратов металлов в пропиточных растворах составляла 1 моль/л. Образцы выдерживали 1 ч в этих растворах при 20 °С, затем сушили при 100 °С в течение 20 ч и 2 ч прокаливали при 500 °С.

Элементный состав полученных соединений определяли на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон-3 с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Для идентификации фаз использовали картотеку JCPDC. Размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов рассчитывали по уравнению Селякова—Шерера:

$$d_{\text{окр}} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54178 \text{ \AA}$, β — величина физического уширения дифракционного максимума 111 CeO_2 .

Дифференциально-термический анализ (ДТА) соединений проводили на дериватографе Q-1500 D в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome NOVA 1200e. Дегазацию образцов проводили 4 ч при температуре 200 °С. Суммарный объем пор рассчитывали на основании изотерм адсорбции при относительном давлении p/p_s , равном 0,995. Средний размер и распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета—Джойнера—Халенды (ВНН).

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО определяли проточным методом при атмосферном давлении. Процесс проводили в U-образном кварцевом реакторе при

объемной скорости газовой смеси 1800 ч⁻¹ в интервале температур 20—300 °С. Масса навески порошка катализатора, загружаемого в реактор, составляла 0,7 г. Температуру измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары, помещенной в центре каталитического слоя. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО — 3,6; O₂ — 8,0; N₂ — 88,4. Концентрации монооксида углерода и кислорода измеряли на газовом хроматографе Chrom-5. Разделительная колонка хроматографа, заполненная молекулярными ситами 13X в качестве сорбента, имела длину 1,5 м и внутренний диаметр 4 мм. Степень превращения монооксида углерода x рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{[\text{CO}]_{\text{исх}} - [\text{CO}]_{\text{тек}}}{[\text{CO}]_{\text{исх}}} \cdot 100 \%,$$

где $[\text{CO}]_{\text{исх}}$ — начальная концентрация СО в исходной газовой смеси, об.%, $[\text{CO}]_{\text{тек}}$ — текущая концентрация СО, об.%.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) прекурсора $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ и соответствующих соединений индивидуальных компонентов. Можно констатировать, что физико-химические процессы, протекающие при термоллизе полученных соединений (удаление слабосвязанной воды, разложение непосредственно химических соединений, кристаллизация образующихся фаз) завершаются в области температур до 400 °С. При нагревании до более высоких температур значимые тепловые эффекты отсутствуют. Таким образом, температура прокаливания 500 °С

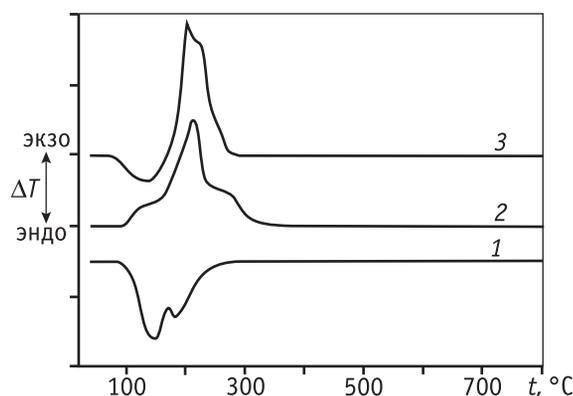


Рис. 1. Кривые ДТА для прекурсоров диоксида церия (1), оксида марганца (2) и твердого раствора $\text{Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ (3)

соответствует полному завершению превращений, имеющих место при термообработке образцов (см. рис. 1). Сравнительный анализ кривых ДТА прекурсоров позволяет предположить образование твердого раствора $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$.

Исследования фазового состава полученных соединений, проведенные методом рентгеновской дифракции, представлены на рис. 2. Образцы, полученные разложением осажденных соединений марганца, состоят из смеси оксидов марганца: Mn_2O_3 (oP80) — 82,0 мас.%, Mn_3O_4 (t128) — 10,9 мас.%, Mn_2O_3 (c180) — 7,1 мас.% (см. рис. 2, кривая 1). На рентгенограмме MnO_x-CeO_2 присутствуют рефлексы ($2\theta = 28,4; 32,8; 47,4; 56,2$), характерные для фазы диоксида церия (кривые 2; 3), при этом постоянная кристаллической решетки a составляет 5,351 Е, что меньше параметра ячейки диоксида церия ($a = 5,408$ Е) (табл. 1). Наблюдаемое уменьшение обусловлено замещением катионов Ce^{4+} с ионным радиусом 0,88 Е катионами Mn^{4+} с меньшим ионным радиусом — 0,52 Е, что согласуется с правилом Вегарда и свидетельствует об образовании твердого раствора $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ [13]. Полученные данные коррелируют с результатами работы [14]. По данным об

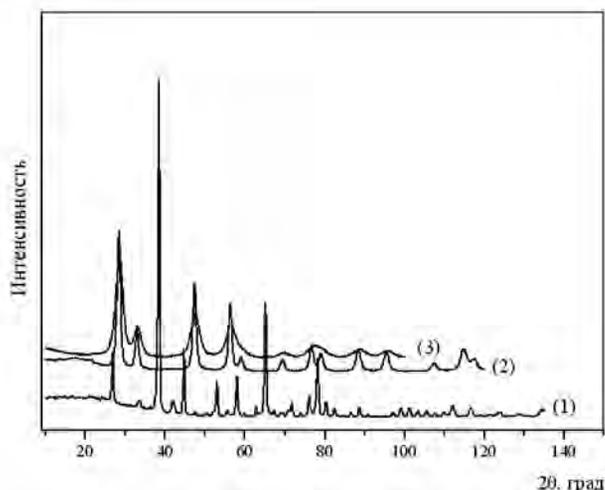


Рис. 2. Рентгенограммы MnO_x (1), CeO_2 (2) и $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (3)

Таблица 1

Кристаллографические характеристики образцов

Химический состав	Постоянная решетки, a , Å	Область когерентного рассеяния, нм	Микродеформация, ϵ , %
CeO_2	5,408	12,3	0,12
$Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$	5,351	3,3	1,80
$Cu/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$	5,397	5,0	1,20
$Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$	5,397	5,8	0,56

элементном составе, полученным методом лазерной масс-спектрометрии, мольное соотношение $Mn : Ce$ составляет 1 : 1. Это указывает на образование твердого раствора, химический состав которого можно представить как $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$.

Широкое гало на кривой 3 свидетельствует о высокой дисперсности и дефектности соединения. Так, область когерентного рассеяния кристаллитов $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, рассчитанная на основании уширения дифракционного максимума 111, равна 3,3 нм, микродеформация кристаллической решетки $\epsilon = 1,80$ %. Образец диоксида церия имеет более высокое значение области когерентного рассеяния — 12,3 нм, величина микродеформации $\epsilon = 0,12$ %, что является следствием большей упорядоченности кристаллической решетки. Более высокая дисперсность и дефектность твердого раствора $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ являются причиной значительного увеличения его удельной поверхности, составляющей 121 м²/г, в то время как удельная поверхность индивидуальных оксидов церия и марганца — 66 и 16 м²/г, соответственно.

Изучение пористой структуры показало, что образец диоксида церия обладает мезопористой структурой. На это указывает наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотерме адсорбции—десорбции азота (см. рис. 3, а). Образец диоксида церия имеет практически монопористую структуру. Средний размер пор составляет 3,7 нм, суммарный объем пор — 0,09 см³/г (см. табл. 2).

Изотерма адсорбции—десорбции азота для образца твердого раствора $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (см. рис. 3, б) имеет более узкую петлю гистерезиса и является характерной для агрегированных частиц. В данном случае рассчитанная величина размера пор (3,6 нм) характеризует межкристаллитные поры. Общий объем пор образца составляет 0,23 см³/г, что существенно больше объема пор диоксида церия.

Образцы диоксида церия и твердого раствора имеют практически одинаковый размер пор. Однако наблюдаемое совпадение случайно, так как природа

Таблица 2

Химический состав, удельная поверхность и активность образцов в конверсии монооксида углерода

Химический состав	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Температура конверсии CO	
		50 %	100 %
CeO ₂	66	160	210
MnO _x	16	95	120
Mn _{0,5} Ce _{0,5} O ₂	121	68	92
4,07 мас.% Cu/Mn _{0,5} Ce _{0,5} O ₂	86	52	77
3,49 мас.% Ag/Mn _{0,5} Ce _{0,5} O ₂	75	57	85

Примечание. Состав газовой смеси, об. %: CO – 3,6; O₂ – 8,0; N₂ – 88,4; объемная скорость – 1800 ч⁻¹, масса навески катализатора – 0,7 г.

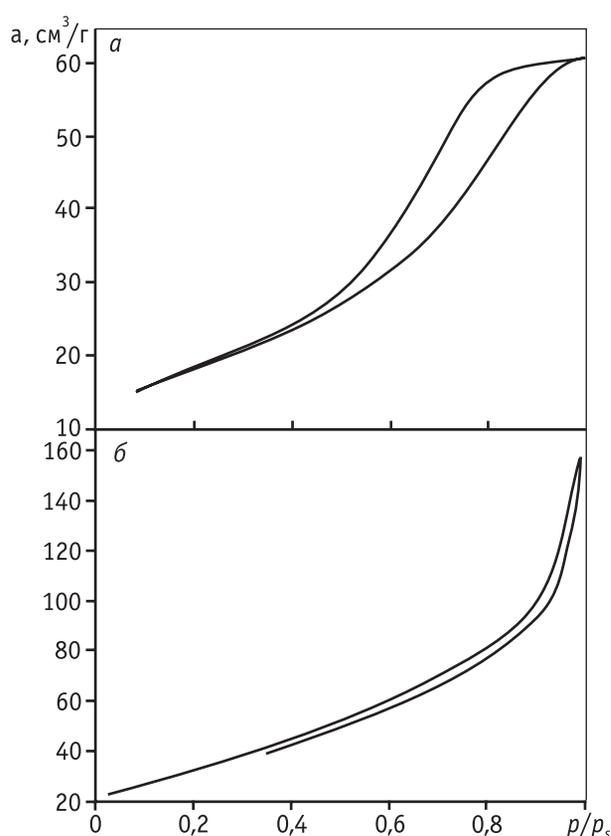


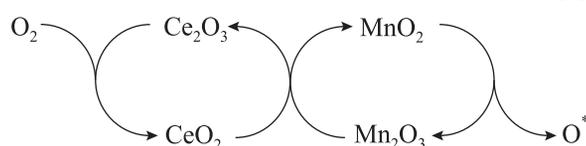
Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов CeO₂ (а) и Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ (б)

образования пор в этих случаях различна. В первом случае поры образуются в результате удаления газообразных продуктов при сушке и прокаливании осажденного прекурсора диоксида церия. Во втором случае пористая структура материала обусловлена межкристаллитным пространством.

Наибольшую активность в реакции окисления монооксида углерода проявляет синтезированный твердый раствор (см. рис. 4, кривая 1): температура

50 %-ной конверсии составляет 68 °С, 100 %-ной — 92 °С. В присутствии оксида марганца 50 %-ная конверсия монооксида углерода наблюдается при 95 °С, полная детоксикация происходит при 120 °С (кривая 2). В то же время на чистом диоксиде церия окисление протекает при более высоких температурах (кривая 3): конверсия 50 % достигается при температуре 160 °С, 100 % — при 210 °С.

Анализ результатов эксперимента показывает, что в реакции окисления монооксида углерода в присутствии Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ наблюдается синергетический эффект, обусловленный процессами кислородной активации и переноса кислорода на поверхности катализатора через циклы окисления–восстановления Mn⁴⁺/Mn³⁺ и Ce⁴⁺/Ce³⁺ [4]:



Изучены возможности применения синтезированного твердого раствора в качестве носителя (см. рис. 5). На образцы Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ были нанесены оксиды меди и серебра; содержание нанесенного компонента, определенное методом лазерной масс-спектрометрии, составляет 4,07 и 3,49 мас.% в пересчете на металл, соответственно. Рентгенофазовый анализ полученных образцов не позволяет провести четкую идентификацию фаз нанесенных соединений вследствие нанодисперсного состояния компонентов. Вероятно, часть оксида меди, нанесенного на твердый раствор Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂, находится либо в дисперсном состоянии в виде наноструктур, либо в виде изолированных атомов Cu⁺, встроенных в кристаллическую решетку носителя [15, 16]. Для катализатора Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O₂ авторам [14] также не

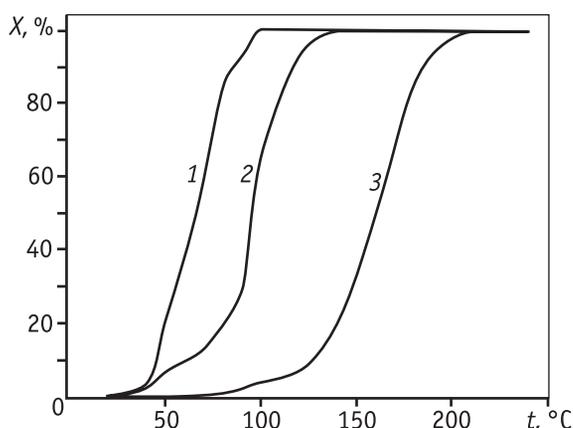


Рис. 4. Температурная зависимость конверсии монооксида углерода на катализаторах $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (1), MnO_x (2) и CeO_2 (3)

Состав газовой смеси (об.%): $CO - 3,6$; $O_2 - 8,0$; $N_2 - 88,4$; объемная скорость – 1800 ч^{-1} , масса навески катализатора – $0,7 \text{ г}$

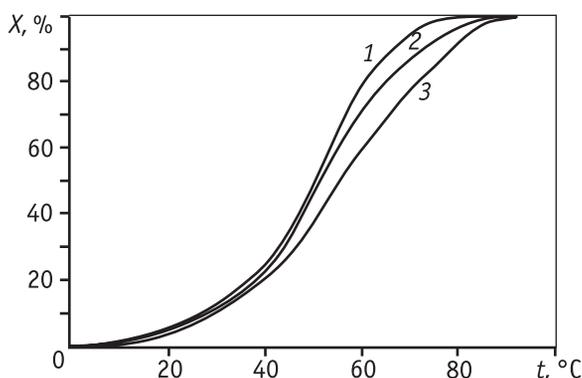


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии монооксида углерода на катализаторах $Cu/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (1), $Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (2) и $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ (3)

Состав газовой смеси (об.%): $CO - 3,6$; $O_2 - 8,0$; $N_2 - 88,4$; объемная скорость – 1800 ч^{-1} , масса навески катализатора – $0,7 \text{ г}$

удалось провести рентгенографические исследования нанесенных соединений серебра.

Нанесение оксидов меди и серебра способствует повышению каталитической активности. На рис. 5 приведены температурные зависимости конверсии монооксида углерода. Для медьсодержащего образца температура 50 %-ной конверсии составляет $52^\circ C$, 100 %-ной – $77^\circ C$ (кривая 1). Наблюдаемое увеличение каталитической активности может быть обусловлено как появлением окислительно-восстановительной пары Cu^{2+}/Cu^+ (электронный потенциал которой для медно-цериевых оксидных катализаторов существенно ниже, чем для оксида меди), так и образованием каталитически более активной фазы. Для серебросодержащего катали-

затора 50%-ное окисление наблюдается при $57^\circ C$, а полная детоксикация монооксида углерода происходит при температуре $85^\circ C$ (кривая 2). Согласно предположениям авторов [15], рост каталитической активности обусловлен увеличением подвижности кислорода через редокс-циклы Ag^+/Ag^0 , Mn^{4+}/Mn^{3+} и Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Заключение

Синтезирован наноструктурированный твердый раствор $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$. Исследованы его химический и фазовый составы, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что внедрение ионов марганца в кристаллическую структуру диоксида церия существенно изменяет дисперсные, текстурные и каталитические характеристики:

	CeO_2	$Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$
Постоянная кристаллической решетки, Е.....	5,408	5,351
Область когерентного рассеяния, нм	12,3	3,3
Удельная поверхность, m^2/g	66	121
Температура 50 %-ной конверсии CO , $^\circ C$	160	68
Температура 100 %-ной конверсии CO , $^\circ C$	210	92

Используя твердый раствор в качестве носителя, приготовлены наноструктурированные катализаторы $Cu/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ и $Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, проявляющие высокую активность в реакции окисления монооксида углерода: температура 100%-ной конверсии – 77 и $85^\circ C$, соответственно.

Катализаторы $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, $Cu/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ и $Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ представляют интерес для процессов детоксикации промышленных и автомобильных выбросов, являются альтернативой платиновым катализаторам.

Авторы статьи выражают признательность д-ру хим.наук И.Х. Аветисову за консультации и помощь в проведении рентгенографического исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК № 16.552.11.7046, ГК № 16.515.11.5044.

Литература

1. *Trovarelli A., De Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G.* The utilization of ceria in industrial catalysis // *Catalysis Today*. 1999. V. 50. P. 353–367.
2. *Иванова А.И.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849.
3. *Крылова А.В., Михайличенко А.И.* Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть I // *Химическая технология*. 2000. № 9. С. 2–16.
4. *Крылова А.В., Михайличенко А.И.* Церийсодержащие оксидные катализаторы. Часть II // *Химическая технология*. 2000. № 10. С. 19–25.
5. *Trovarelli A., De Leitenburg C., Dolcetti G.* CO_2 Methanation under transient and steady-state conditions over Rh/ CeO_2 -promoted Rh/ SiO_2 : the role of surface and bulk ceria // *Journal of Catalysis*. 1995. V. 151. P. 111–124.
6. *Xingfu Tang, Junli Chen, Xiumin Huang, Yide Xu, Wenjie Shen.* Pt/ MnO_x – CeO_2 catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. № 81. P. 115–121.
7. *Xingfu Tang, Yonggang Li, Xiumin Huang, Yide Xu, Huaqing Zhu, Jianguo Wang, Wenjie Shen.* MnO_x – CeO_2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. № 62. P. 265–273.
8. *Yun-Bao Tu, Jin-Yong Luo, Ming Meng, Gang Wang, Jun-Jun He.* Ultrasonic-assisted synthesis of highly active catalyst Au/ MnO_x – CeO_2 used for the preferential oxidation of CO in H_2 -rich stream // *International Journal of hydrogen energy*. 2009. № 34. P. 3743–3754.
9. *Tikhomirov K., Krucher O., Elsener M., Wokaum A.* MnO_x – CeO_2 mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 64. Is. 1–2. P. 72–78.
10. *Xingfu Tang, Yide Xu, Wenjie Shen.* Promoting effect of copper on the catalytic activity of MnO_x – CeO_2 mixed oxide for complete oxidation of benzene // *Chemical Engineering Journal*. 2008. № 144. P. 175–180.
11. *Delimaris D., Ioannides T.* VOC oxidation over MnO_x – CeO_2 catalysts prepared by a combustion method // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. № 84. P. 303–312.
12. *Gongshin Qi, Ralph T.* Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH_3 over MnO_x – CeO_2 catalyst // *Journal of Catalysis*. 2003. V. 217. P. 434–441.
13. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х частях. Ч. 2. М.: Мир, 1988.
14. *Xingfu Tang, Junli Chen, Yonggang Li.* Complete oxidation of formaldehyde over Ag/ MnO_x – CeO_2 catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2006. V. 118. Is. 1–2. P. 119–125.
15. *Снытников П.В., Стадниченко А.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д., Боронин А.И., Собянин В.А.* Медно-цериевые катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях. II. Физико-химическое исследование катализаторов // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 3. С. 472–480.
16. *Liu W., Flytzaniis Stephanopoulos M.* Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst composition and activity // *Journal of Catalysis*. 1995. V. 153. P. 304–316.

Российская академия наук
 Отделение химии и наук о материалах
 Научный совет РАН по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья
 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
 Российский национальный комитет Мирового нефтяного совета

IV российская конференция
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕХИМИИ
 (с международным участием)
 к 100-летию со дня рождения проф. А.З. Дорогочинского (1912–1993)
 г. Звенигород, 18–21 сентября 2012 г.

Контактная информация

Соболева Татьяна Валериановна: тел./факс.: (495) 954-22-68, e-mail: soboleva@ips.ac.ru
Паренаго Лариса Афанасьевна (тезисы): тел.: (495) 955-42-97, e-mail: lapa@ips.ac.ru
Яшина Ольга Владимировна: тел.: (495) 955-41-37, e-mail: yashina@ips.ac.ru