

PACS numbers: 61.05.cp, 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 82.65.+r, 82.80.Pv

Сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия

А. В. Гуральский, Г. Р. Космамбетова, В. И. Гриценко,
П. Е. Стрижак, В. П. Колько*, Э. М. Мороз*, Р. В. Гуляев*,
А. И. Боронин*, Т. С. Иващенко

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
просп. Науки, 31,
03028 Киев, Украина,*

**Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5,
630090 Новосибирск, Россия*

В реакции окисления СО в окислительных и восстановительных средах исследованы оксиды меди и церия, нанесенные на диоксид циркония моноклинной модификации. Сопоставляются данные по активности и избирательности катализаторов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия, и условиям термической обработки. Показано, что природа соли церия, используемой для приготовления оксидных медно-церий-циркониевых систем, оказывает существенное влияние на их каталитические свойства в реакции окисления СО, включая его избирательное окисление в обогащенных водородом смесях.

В реакції окиснення СО в окисних та відновлених середовищах досліджено оксиди міді й церію, яких нанесено на діоксид цирконію моноклінної модифікації. Порівнюються дані з активності та вибіркового каталізаторів, яких приготовано з використанням різних прекурсорів і умов термічного оброблення. Показано, що природа солі церію, яка використовується для приготування оксидних мідяно-церій-цирконійових систем, має значний вплив на їх подальші каталітичні властивості в реакції окиснення СО, включаючи його вибіркоче окиснення у збагачених воднем сумішах.

Copper oxide and cerium oxide deposited on monoclinic zirconia are studied in CO oxidation reaction in reduction and oxidation conditions. Activity and selectivity data of catalysts prepared with different precursors and heat treatment conditions are compared. As shown, the character of cerium salt, which is used for fabrication of oxide copper–cerium–zirconium systems, provides

significant influence on further catalytic properties of those systems in CO oxidation reaction including the PROX reaction.

Ключевые слова: медно-церий-циркониевые системы, прекурсоры оксида церия, окисление CO, избирательное окисление CO в обогащенных водородом смесях.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксидов меди и церия являются эффективными катализаторами реакций органического синтеза, окисления CO, водяного сдвига, каталитического сжигания топлив, очистки отходящих газов промышленности и автотранспорта от оксидов азота и органических соединений. Благодаря высокой кислородной проводимости оксидов церия и меди, катализаторы на их основе активны как в окислительных, так и восстановительных реакционных средах [1–4]. Одним из наиболее перспективных направлений применения данных катализаторов представляется их использование для получения и очистки водорода в мобильных топливных процессорных блоках [5, 6]. Было показано, что при нанесении оксидов меди на смешанные церий-циркониевые композиты можно существенным образом повысить их термическую устойчивость, активность и селективность [7]. Вместе с тем, возможности для улучшения функциональных свойств оксидных двойных медно-цериевых и тройных медно-церий-циркониевых катализаторов далеко не исчерпаны. Качественных изменений каталитических систем на основе этих оксидов можно достичь оптимизацией условий их приготовления путем использования различных прекурсоров, варьирования условий их термической обработки, использования импульсно-волнового воздействия [8, 9].

В данной работе изучено влияние такого фактора, как природа соли церия, на каталитические свойства оксидных медно-церий-циркониевых систем в процессе окисления CO, включая его избирательное окисление в обогащенных водородом смесях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Катализаторы готовили методом последовательной пропитки носителя водными растворами солей меди и церия. В качестве носителя был использован диоксид циркония промышленного производства (ГНПП «Цирконий») марки «Ч» (ТУ-05.20.144-92), имеющий моноклинную модификацию, с размером частиц около 40 нм и удельной поверхностью 18 м²/г. В качестве исходных солей были использованы: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$,

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Количество нанесенных активных компонентов в катализаторах составляло 10% меди и 23% диоксида церия на массу носителя, что, как было показано ранее [10], является оптимальным составом для тройных медно-церий-циркониевых катализаторов в реакции окисления СО в обогащенных водородом смесях.

Катализатор, для приготовления которого использовали аммонийный нитрат церия, готовили путем пропитки носителя, предварительно высушенного при 150°C в течение 6 ч, раствором $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ при интенсивном перемешивании в течение 15 мин, затем высушивали при 120°C в течение 6 ч и прокаливали при 450°C в течение 4 ч. Полученный таким образом образец пропитывали водным раствором нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, высушивали при 120°C — 6 ч и прокаливали при 350°C в течение 5 ч.

При использовании нитрата церия для приготовления катализатора применялась та же методика, однако температура прокаливания после пропитки носителя солью церия составляла 550°C. Это вызвано более высокой температурой разложения нитрата церия по сравнению с его аммонийным нитратом.

Общую удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов определяли по тепловой десорбции азота с хроматографическим контролем.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов. Для определения фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) были получены дифракционные картины на аппарате HZG-4С в монокроматизированном медном излучении. Размеры ОКР (D) были определены из уширений дифракционных пиков.

Каталитические свойства образцов определяли в проточной кинетической установке. Реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм. Для загрузки катализатор предварительно таблетировали под прессом, затем измельчали, просеивали и фракцию с гранулами 1–2 мм объемом 1 см³ помещали в реактор между слоями кварцевого стекла (по 0,5 см³). Исходные реагенты (СО, О₂) и продукты реакции (СО₂) анализировали на хроматографе ЛХМ-80 (колонка 3 м, заполненная углеродным сорбентом СКН, температура колонки 90°C) с детектором по теплопроводности. В качестве модельных использовали газовые смеси, содержащие 2% СО, 1,5% О₂ и 96,5% водорода (процесс избирательного окисления СО в токе водорода) и 2% СО, 20% О₂ и 78% гелия (процесс окисления СО в присутствии избытка окислителя). Эксперименты проводились при атмосферном давлении и объемных скоростях 6000, 12000 и 18000 ч⁻¹ в режиме повышения и понижения температуры.

Конверсию монооксида углерода в СО₂, конверсию кислорода и избирательность процесса, рассчитывали по формулам:

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]}{[\text{CO}]_0} \cdot 100\%, \quad X_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0} \cdot 100\%,$$

$$S = \frac{1}{2} \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]}{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]} \cdot 100\%,$$

где $[\text{CO}]_0$ и $[\text{O}_2]_0$ — концентрации CO и O_2 на входе в реактор; $[\text{CO}]$ и $[\text{O}_2]$ — концентрации CO и O_2 на выходе из реактора соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксидные медно-церий-циркониевые катализаторы, приготовленные с использованием аммонийного нитрата церия (ЦАН) и нитрата церия (ЦН) были испытаны в процессе окисления CO в избытке кислорода. Сравнение температурных зависимостей конверсии монооксида углерода, представленных на рис. 1, показывает, что использование аммонийного нитрата церия позволяет снизить температуру процесса приблизительно на 60 градусов. Так, например, температура начала реакции для образца ЦАН составляет 70°C и полное окисление наблюдается при 110°C, тогда как для образца ЦН эти температуры составляют 120 и 180°C соответственно. Следует отметить, что при проведении процесса в режиме понижения температуры реакции наблюдается гистерезис, который вероятнее всего связан с локальным разогревом активных центров и переходом реакции в объем катализатора (реакция окисления CO — экзотермическая) [10, 11]. Ширина гистерезиса составляет примерно 10° независимо от природы используемой соли церия.

При испытании полученных образцов в процессе избирательного окисления CO в токе водорода, катализаторы, полученные из аммо-

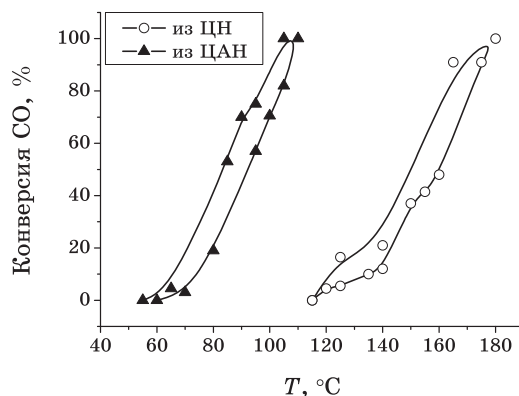


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии CO (процесс окисления CO в окислительной среде) при объемной скорости 6000 ч⁻¹ для образцов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия, и нитрата церия (III) в качестве исходных солей церия.

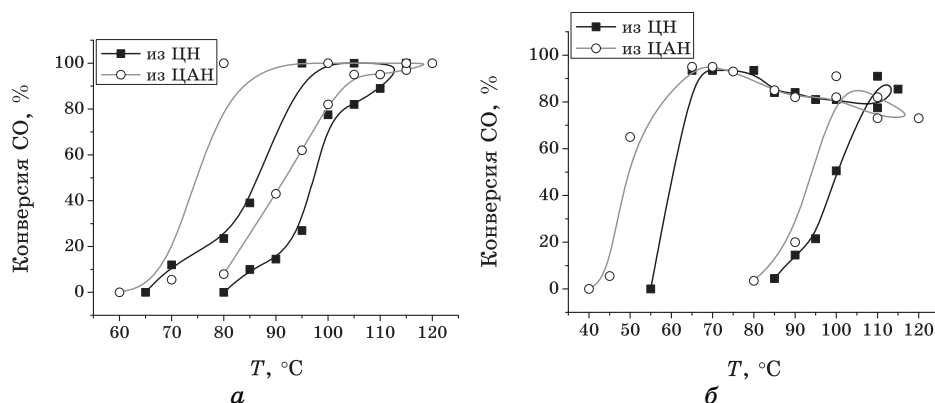


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии СО (процесс избирательного окисления СО в токе водорода) при объемных скоростях 12000 ч⁻¹ (а) и 18000 ч⁻¹ (б) для образцов, приготовленных с использованием аммонийного нитрата церия и нитрата церия (III) в качестве исходных солей церия.

нийного нитрата церия, так же, как и при окислении СО в избытке окислителя, достигают полного окисления СО при более низких температурах (рис. 2).

Сравнение данных, представленных на рис. 2, показывает, что ширина гистерезиса для образца, приготовленного из ЦАН больше, чем для образца из ЦН (рис. 2, а). С уменьшением времени контакта реакционной смеси с катализатором, которое достигается путем увеличения скорости потока, проходящего через слой катализатора (рис. 2, б), различие в кривых, характеризующих температурные зависимости конверсии СО на образцах из ЦАН и ЦН уменьшается, а ширина петли гистерезиса увеличивается. Следует отметить, что наиболее высокие показатели конверсии СО (95%) наблюдаются на обоих образцах в условиях понижения температуры реакции в интервале 65–70°C.

Важной характеристикой катализаторов для удаления СО из обогащенных водородом смесей является их избирательность в отношении реакции окисления, в которую, помимо монооксида углерода, может вовлекаться также и водород — основной компонент газовой смеси. На рисунке 3 приведены данные по основным показателям процесса избирательного окисления СО: конверсии СО, конверсии кислорода и избирательности по СО₂ в области температур, где проявляется максимальная активность катализаторов, полученных из различных солей церия.

Содержание в газовой смеси полуторного избытка кислорода от стехиометрического количества, необходимого для окисления СО, создает возможность для вовлечения в процесс окисления водорода. Сравнение представленных данных показывает, что в изученных ус-

ТАБЛИЦА 1. Структурные и текстурные характеристики оксидных медь-церий-циркониевых катализаторов.

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Фаза	Размер ОКР, нм
CuO–CeO ₂ /ZrO ₂ (ЦН)	20	<i>m</i> -ZrO ₂	46
		CeO ₂	13
		CuO	26
CuO–CeO ₂ /ZrO ₂ (ЦАН)	21	<i>m</i> -ZrO ₂	46
		CeO ₂	11
		CuO	24
ZrO ₂	18	<i>m</i> -ZrO ₂	46

ловиях оба образца обеспечивают полную конверсию СО, однако высокая избирательность, достигающая 100% в отношении окисления СО, наблюдается только на образце, приготовленном из ЦАН. На этом образце окисления водорода не происходит, тогда как на катализаторе, полученном с использованием ЦН, весь избыточный кислород идет на окисление водорода (100% конверсия кислорода).

Таким образом, из полученных результатов следует, что использование церий-аммоний нитрата церия вместо нитрата церия для приготовления медно-церий-циркониевых систем приводит к получению не только более активного катализатора окисления СО в окислительных условиях, но и более избирательного в обогащенных водородом смесях.

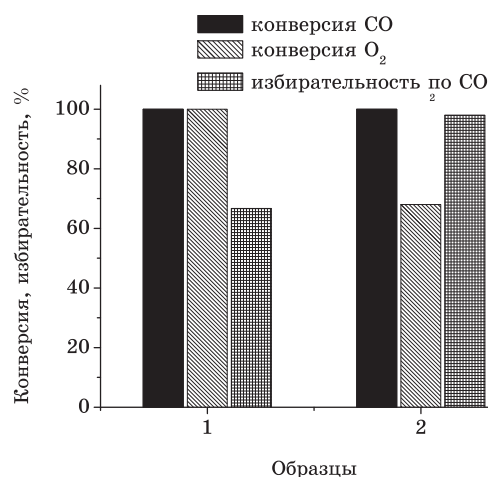
Для выяснения причин высокой эффективности оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов на основе ЦАН было проведено физико-химическое исследование образцов методами РФА, РФЭС, а также определение удельной поверхности указанным выше методом. В таблице 1 представлены данные о текстурных и структурных характеристиках катализаторов, полученных с использованием ЦН и ЦАН.

Рентгенофазовый анализ катализаторов показал, что носитель представляет собой моноклинную фазу ZrO₂ с параметрами, в пределах точности определения (0,003 Å) не отличающимися от стандартных, приведенных в картотеке JCPDS–ICDD ($a = 0,5147$ нм, $b = 0,5212$ нм, $c = 0,5312$ нм, $\beta = 99,22^\circ$). Размер ОКР (D) этой фазы составляет 46 нм.

Оксид церия имеет флюоритную кубическую структуру. В катализаторе, полученном из ЦАН, диоксид церия имеет меньший размер ОКР (определен без учета микроискажений) и увеличенный параметр решетки ($a = 0,5416$ нм) по сравнению с оксидом, полученным из ЦН ($a = 0,5404$ нм.). Если уменьшение размера ОКР, скорее всего, вызвано более низкой температурой прокаливания образца после пропитки носителя солью церия, то увеличение параметра

ТАБЛИЦА 2. Состав поверхности образцов, по данным РФЭС.

Таблица относительного атомного содержания элементов в образцах					
Образец	C	Ce	Cu	O	Zr
Из ЦН (до реакции)	0,194	0,113	0,042	0,559	0,091
Из ЦН (после реакции)	0,212	0,109	0,040	0,548	0,091
Из ЦАН (до реакции)	0,203	0,085	0,040	0,560	0,111
Из ЦАН (после реакции)	0,218	0,086	0,043	0,538	0,110

**Рис. 3.** Значения конверсий монооксида углерода, кислорода и избирательности по CO₂ при объемной скорости 12000 ч⁻¹ и 110°C для образцов, приготовленных с использованием нитрата церия (1) и аммонийного нитрата церия (2).

решетки, по-видимому, связано с природой используемой соли церия. Ранее [12] было показано, что диоксид церия, полученный из ЦАН, по сравнению с образцом, полученным из ЦН, имеет более дефектную структуру. Об этом свидетельствовал увеличенный размер ячейки, большое количество микроискажений, меньшая занятость кислородных позиций (увеличенное количество вакансий) в структуре. Образованию дефектов, по всей видимости, способствовало удаление аммиака в процессе термической обработки образца. Такой дефектный оксид можно рассматривать как более эффективный источник обратимого кислорода. Таким образом, результат, полученный на индивидуальном диоксиде церия, воспроизводится и на нанесенном на оксид циркония катализаторе.

Определение размера ОКР для оксида меди представляло определенные трудности, поскольку на дифрактограммах максимумы от оксида меди и моноклинного диоксида циркония перекрываются. В

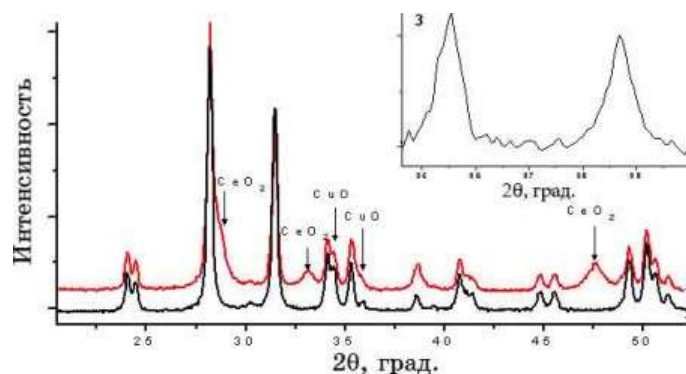


Рис. 4. Дифрактограммы для катализатора (1) и носителя ZrO_2 (2) и фрагмент разностной кривой, содержащей пики от фазы CuO (3).

связи с этим размер ОКР оксида меди определяли путем построения разностных кривых (после нормировки из дифрактограммы катализатора вычитали дифрактограмму носителя). Дифрактограммы для катализатора, полученного из ЦН, носителя ZrO_2 , фрагмент разностной кривой, содержащей пики от фазы CuO , представлены на рис. 4.

Данные измерения $S_{уд}$, представленные в табл. 2, указывают на то, что удельная поверхность катализаторов несущественно отличается от удельной поверхности носителя, независимо от природы используемой соли церия.

Согласно данным РФЭС, спектры образцов, приготовленных с использованием ЦАН и ЦН, до и после испытания в реакции избирательного окисления фактически не отличаются, а доля трехвалентного церия в обоих случаях равна примерно 16%. Состояние оксида церия здесь достаточно однородно, так как линии узкие (не уширенные). Реакционная среда практически не влияет на состояние оксида церия.

Изучены спектры Оже-линии меди Cu LMM, также дающие информацию о состоянии меди на поверхности и позволяющие различить состояния Cu^{1+} и Cu^0 . Кинетическая энергия Оже-линии меди соответствует оксидному состоянию двухвалентной меди, что подтверждает данные РФА о том, что основным состоянием активного компонента является оксид CuO . По характеристикам Cu LMM линии меди было установлено, что состояние меди представлено не только оксидом меди CuO , а так же другой формой оксида — Cu_2O .

Состояние кислорода типично для оксидно-церий-циркониевых композиций. Здесь присутствуют две компоненты: первая ($BE = 529,9$ эВ) отвечает за решеточный кислород, как оксида циркония, так и оксида церия. Вторая компонента ($BE = 531,8$ эВ) отвечает за дефекты оксидов, а так же за наличие трехвалентного церия. Состояние кислорода остается неизменным для данного катализатора

при воздействии реакции и сопоставимо как для образцов ЦАН, так и для образцов ЦН. В таблице 2 представлено соотношение поверхностных элементов.

Как видно из таблицы, количество кислородных вакансий в образце ЦАН после испытания его в процессе избирательного окисления СО в токе водорода уменьшается по сравнению с образцом ЦН. Это позволяет сделать вывод о большей кислородной накопительной способности (oxygen storage capacity) образца, приготовленного с использованием ЦАН. Нанесенные оксиды меди и церия имеют переменную валентность, что облегчает активацию СО и повышает избирательность катализатора в обогащенных водородом смесях.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенного исследования о влиянии условий приготовления оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов на их физико-химические характеристики и каталитические свойства показано, что использование аммонийного нитрата церия для приготовления катализатора позволяет получить образцы, характеризующиеся более высокой дефектностью оксида церия. Это способствует повышению кислородной проводимости катализаторов и, соответственно, каталитической активности в процессе окисления СО как в окислительных, так и восстановительных средах. Методом РФЭС установлено, что в образцах присутствуют валентные состояния меди Cu^{1+} , Cu^{2+} и церия Ce^{3+} , Ce^{4+} , однако основное количество нанесенных компонентов представлено в виде CuO , CeO_2 и фазы взаимодействия CuCeOx , что позволяет делать вывод о равновесной системе $\text{Cu}^{1+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Ma, M.-F. Luo, and S.-Y. Chen, *Applied Catalysis A: General*, **242**: 151 (2003).
2. D. H. Kim and J. E. Cha, *Catalysis Letters*, **86**, Nos. 1–3: 107 (2003).
3. X.-Ch. Zheng, Sh.-P. Wang et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **84**, No. 1: 29 (2005).
4. Ya. Liu, T. Hayakawa et al., *Applied Catalysis A: General*, **223**: 137 (2002).
5. G. Avgouropoulos, Th. Ioannides et al., *Catalysis Letters*, **73**, No. 1: 33 (2001).
6. H. Kušar, S. Hočevár, and J. Levec, *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**: 194 (2006).
7. M. Manzoli, R. Di Monte et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **61**: 192 (2005).
8. M.-F. Luo, Yu-P. Song et al., *Catalysis Communications*, **8**: 834 (2007).
9. M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, and V. Rives, *Catalysis Today*, **128**: 129 (2007).

10. G. J. Hutchings and S. H. Taylor, *Catalysis Today*, **49**, Nos. 1–3: 105 (1999).
11. Е. В. Ищенко, В. К. Яцимирский, С. В. Гайдай, *Теорет. эксперим. химия*, **41**, № 5: 323 (2005).
12. Г. Р. Космамбетова, П. Е. Стрижак, Э. М. Мороз, А. В. Гуральский, В. П. Колько, В. И. Гриценко, *Катализ в промышленности* (в печати).
13. В. П. Колько, Э. М. Мороз, В. В. Кривенцов, Д. А. Зюзин, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **71**, № 5: 718 (2007).