

**О.В. Сачук**

**СИНТЕЗ  $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3$  КАТАЛІЗАТОРІВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТАНОЛУ НЕТРАДИЦІЙНИМИ МЕТОДАМИ \***

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,*

*вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

\* e-mail: [Slena951@ukr.net](mailto:Slena951@ukr.net)

Досліджено вплив механохімічної (МХО) та ультразвукової (УЗО) обробки на фізико-хімічні властивості композиції  $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$ . Встановлено збільшення питомої поверхні, зменшення розмірів кристалітів і формування наноструктур типу ядро–оболонка внаслідок МХ- і УЗ-обробки. Каталітичні властивості одержаних зразків досліджено в реакції селективного окиснення етанолу. Показано, що механо- та сонохімічна обробки суміші оксидів дозволяють одержати високу селективність за оцтовим альдегідом (97 %) при 215 °С і продуктивності за цим продуктом 1.8 моль/кг<sub>кат</sub>·год.

**К л ю ч о в і с л о в а:** церій-молібденова система, наноккомпозит, сонохімія, механохімічна обробка, каталізатор, етанол, оцтовий альдегід.

*ВСТУП.* Етанол є одним із видів відновлювальної сировини, останнім часом він розглядається як джерело для одержання різних цінних хімічних сполук. Важливим напрямком використання етанолу є виробництво оцтового альдегіду — сировини для синтезу бутанолу та оцтової кислоти. Відомо, що основним промисловим методом виробництва ацетальдегіду (з 98 %-м виходом) є окиснення етилену в присутності каталізаторів — водних розчинів хлоридів паладію  $\text{PdCl}_2$  і міді  $\text{CuCl}_2$  (процес Вакера) [1, 2]. Однак даний процес характеризується рядом недоліків, а саме, утворенням токсичних побічних продуктів (метилхлорид, етилхлорид і хлор-ацетальдегід), які необхідно утилізувати або піддавати спеціальній обробці для запобігання забруднення навколишнього середовища, наявністю хло-

ридів металів і використанням паладію як компонента каталізатора. У зв'язку з цим одержання оцтового альдегіду на основі каталітичного окиснення етанолу (однієї з сучасних «зелених» технологій) привертає увагу дослідників, але при цьому виникає проблема з розробкою ефективних каталізаторів. Аналіз літературних даних показує, що, не дивлячись на вивченість властивостей оксидів церію і молібдену [3, 4] і їх застосування в різних композиціях (оксид церію в більшості випадків — носій або промотуюча домішка) як каталізаторів реакцій окиснення, прикладів використання даних оксидів в якості компонентів каталізаторів окиснення етанолу — обмежена кількість [5–7]. При цьому властивості композиції-каталізатора, що одночасно містить ці два оксиди, практично не досліджені.

---

\* Роботу виконано за фінансової підтримки програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (проект № 13-19).

Традиційні синтези складних оксидних композицій (каталізаторів) базуються на застосуванні в якості вихідних реагентів солей (найчастіше нітридів або хлоридів) металів, у деяких випадках, з введенням сурфактанта або органічного розчинника, що одразу порушує принцип «зеленої хімії», (етанол — вихідна сировина) і веде до забруднення навколишнього середовища. У цьому плані перспективними є альтернативні методи синтезу каталізаторів з використанням в якості сировини промислових оксидів металів, реакції відбуваються без розчинника або з його малою кількістю. До таких методів належать механохімічний і ультразвуковий синтези, які вже показали гарні результати при синтезі різних каталізаторів [8–11].

У відповідності з цим у даній роботі розглянута можливість використання механо- і сонохімії для синтезу складних оксидних композицій з оксидів церію і молібдену ( $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$ ), вивчені фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів і досліджена їх каталітична активність у процесі окиснення етанолу.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Вихідну суміш оксидної церій-молібденової композиції стехіометричного складу  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  готували шляхом змішування оксидів церію та молібдену (ч.). Механохімічну обробку (МХО) зразка проводили в планетарному кульовому млині Pullverisette-6 (Fritsch) при 550 об/хв з використанням ємності (200 мл) і куль ( $d = 5$  мм) із  $\text{ZrO}_2$  при співвідношенні маси куль до маси зразка 10:1 у середовищі повітря з використанням реверса через кожні 30 хв обробки. Тривалість активації складала 2, 4 і 8 годин.

Ультразвуковий синтез зразка здійснювали у водному середовищі протягом 1 год в диспергаторі УЗДН-2Т, який працює в режимі акустичної кавітації з частотою 22–40 кГц. Температуру реакційного середовища підтримували на рівні 80 °С за допомогою циркуля-

ції холодної води навколо реактора. Одержана суспензія висушена на повітрі при 120 °С.

Структурні та морфологічні властивості одержаних зразків визначали за допомогою комплексу фізико-хімічних методів. Дослідження фазового складу і структурних характеристик  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3=1:1$  композиції після активації проводили на приладі D8 ADVANCE (Bruker) у діапазоні  $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Розмір кристалітів ( $L$ ) для найбільш інтенсивних рефлексів був розрахований за формулою Дебая–Шеррера:

$$L = K\lambda/\beta\cos\Theta. \quad (1)$$

Морфологія поверхні досліджена методом скануючої електронної мікроскопії на приладі JSM-6490 (фірми JEOL, Японія) у комплексі з енергодисперсійним спектрометром (Haruta, Японія). Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) була вивчена структура зразків (прискорююча напруга 80 кВ) на приладі JEM 1230 (Jeol), після їх попереднього ультразвукового диспергування у водно-спиртовому розчині. Питому поверхню ( $S_{\text{БЕТ}}$ ) Ce–Mo–O композитів визначали з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, одержаних на приладі NOVA-220e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome). Властивості синтезованих зразків досліджували методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (ІЧ-ФП) на приладі Spectrum-One (Perkin–Elmer) при масовому співвідношенні зразок–KBr = 1:20. Спектри ЕПР знімали на імпульсному спектрометрі електронного парамагнітного резонансу BRUKER ELEXSYS E580 FT/C при кімнатній температурі: робоча частота — 9.87 ГГц, частота модуляції — 100 кГц, інтенсивність модуляції — 1 Гс, резонатор — shq 10820. Синтезовані каталізатори в окисненні етанолу досліджували на установці проточного типу з використанням сталюого мікрореактора (діаметр 5 мм) у температурному інтервалі 25–300 °С. Загрузка зразка складала 0.5 мл (фракція 0.25–0.5 мм). Для визначення швидкості реакції

час контакту вимірювали в межах 0.2–2.0 с. Реакційна суміш містила 1 % етанолу в повітрі. Вихідні речовини і продукти реакції аналізували в режимі онлайн на газових хроматографах з полум'яно-іонізаційним детектором і детектором по теплопровідності. Конверсія етанолу і селективність за ацетальдегідом були розраховані відповідно формулам:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{(C_{\text{EtOH}}(\text{in}) - C_{\text{EtOH}}(\text{out}))}{C_{\text{EtOH}}(\text{in})} 100; \quad (2)$$

$$S_{\text{Ac}} = \frac{C_{\text{Ac}}}{(C_{\text{EtOH}}(\text{in}) - C_{\text{EtOH}}(\text{out}))} 100, \quad (3)$$

де  $X_{\text{EtOH}}$  — конверсія етанолу, %;  $S_{\text{Ac}}$  — селективність за ацетальдегідом, %;  $C_{\text{EtOH}}(\text{in})$  — вихідна молярна концентрація етанолу;  $C_{\text{EtOH}}(\text{out})$  і  $C_{\text{Ac}}$  — молярна концентрація етанолу та ацетальдегіду після реакції відповідно.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** На рис. 1 представлені дифрактограми, на основі яких визначені структурно-розмірні характеристики композиції  $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$  до і після механохімічної і ультразвукової активації. Згідно з даними РФА оксиди церію і молібдену у вихідному зразку присутні у вигляді кристалітів кубічної і орторомбічної ( $\alpha$ -) модифікації відповідно. Максимальну інтенсивність має рефлекс оксиду молібдену від площини [020]. Обробка композиції веде до деяких змін у рентгенограмах зразків (рис. 1, б–д).

У першу чергу варто відмітити деякі зміни інтенсивності рефлексів вихідних оксидів і їх розширення, що обумовлено зменшенням розмірів кристалітів (результати розрахунків розміру наведені в табл. 1).

Представлені на рис. 1, б–г дані показують, що для всіх зразків після механохімічної активації, незалежно від часу обробки, максимальну інтенсивність має рефлекс при  $2\theta = 28.5^\circ$  (кристалографічна площина [111] фази  $\text{CeO}_2$ ). На дифрактограмі зразка після 2 год

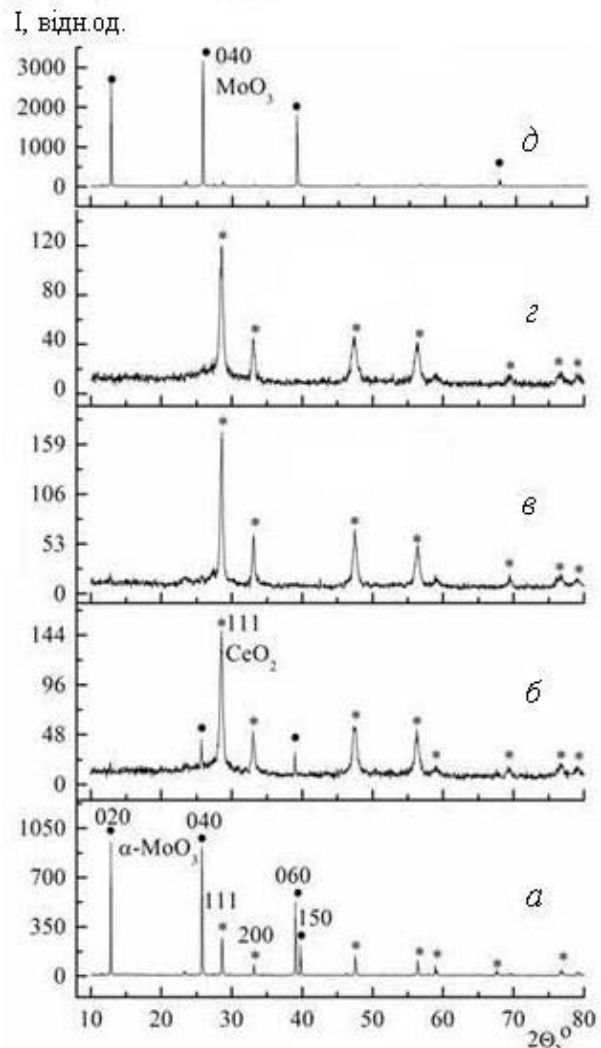


Рис. 1. Дифрактограми  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3=1:1$  композиції: вихідна (а), після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 годин (г) і УЗО (д).

МХО спостерігається зникнення піків при  $2\theta$  12.9 і  $39.8^\circ$ , які відповідають площинам [020] і [150] фази  $\text{MoO}_3$ , що свідчить про часткову аморфізацію цієї фази. Також варто відмітити зміну співвідношення інтенсивностей рефлексів площин [040] і [060] у  $\text{MoO}_3$ , яке становить  $I_{[040]}/I_{[060]} = 1:1$ , в той час як для вихідного зразка  $I_{[040]}/I_{[060]} = 1:2$ . Можна зробити припущення, що такі зміни викликані анізотропним руйнуванням кристалів  $\alpha\text{-MoO}_3$  у результаті механохімічної активації. При збі-

Т а б л и ц я 1  
Результати РФА і БЕТ композиції  
CeO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> = 1:1

Зразок	L*, нм		S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
	CeO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	
Вихідний	53	95	1.7
2 год МХО	21	7	4.7
4 год МХО	18	–	2.7
8 год МХО	15	–	3.0
УЗО	–	70	5.5

\* L — розмір кристалів, розрахований за формулою Шеррера для найінтенсивніших рефлексів.

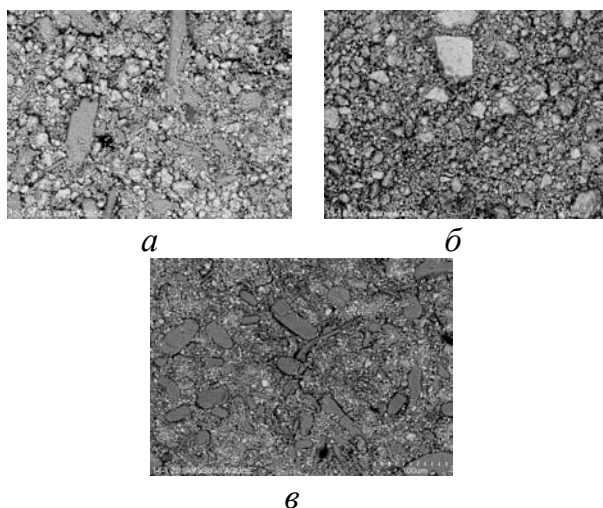


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні композиції CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> = 1:1 вихідного зразка (а), після 4 годин МХО (б) і УЗО (в).

льшенні часу обробки композиції (4 і 8 год) спостерігається повне зникнення рефлексів оксиду молібдену, що вказує на подальше руйнування кристалів MoO<sub>3</sub>, у результаті чого дана фаза знаходиться у зразку в аморфному або високодисперсному стані. При цьому відносна інтенсивність рефлексів оксиду змінюється слабо, при загальному зменшенні їх абсолютної інтенсивності і розширенні. Таким чином, одержані результати свідчать про те, що МХО веде до аморфізації оксиду мо-

лібдену та ізотропного руйнування кристалів оксиду церію.

Дифракційна картина сономодифікованого зразка (рис. 1, д) значно відрізняється від зразків після МХО. На рентгенограмі присутні лише рефлекси, характерні для α-MoO<sub>3</sub> з максимальною інтенсивністю рефлексу від площини [040]. Зміна відносної інтенсивності рефлексів оксиду молібдену, порівняно з вихідною сумішшю, свідчить, що в даному випадку також спостерігається анізотропна деформація оксиду. Відсутність рефлексів CeO<sub>2</sub> може означати, що в процесі УЗО відбувається хаотичне руйнування кристалів, а також його повна або часткова аморфізація.

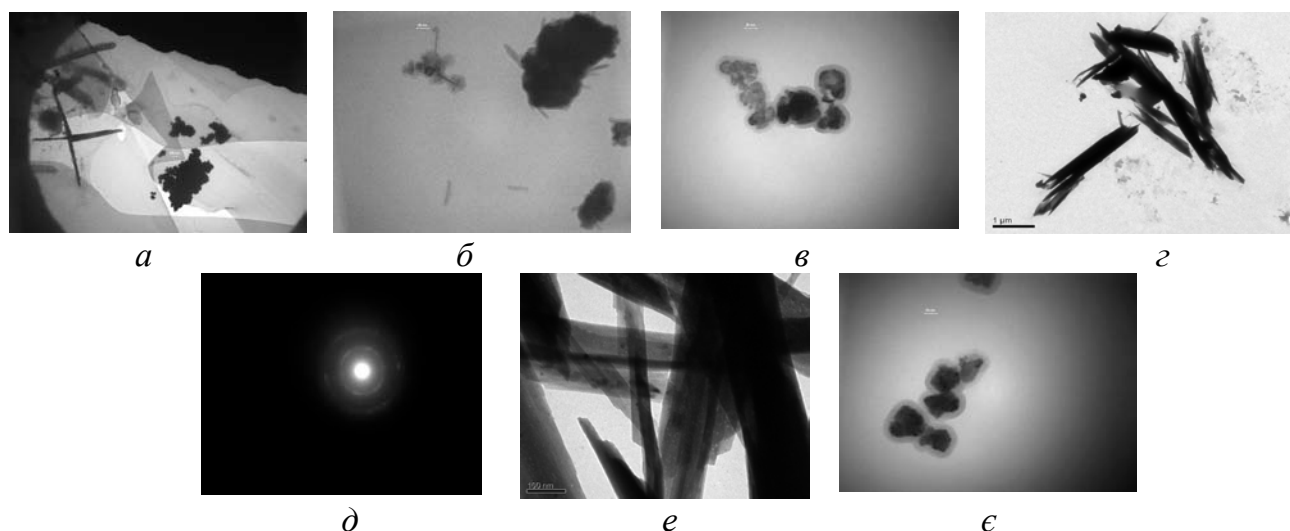
Згідно з даними СЕМ, морфологія поверхні зразків після активації за зовнішнім виглядом слабо відрізняється від морфології вихідного зразка (рис. 2), в них присутні досить великі і дрібні частинки, але форма їх дещо відрізняється. Результати точкового аналізу поверхні методом ЕДС показують, що у випадку вихідного зразка великі кристали (А) видовженої форми належать оксиду молібдену, в той час як дрібнодисперсні частинки невизначеної форми (В) є оксидом церію (табл. 2). При цьому аналіз всієї поверхні зразка демонструє досить рівномірний розподіл цих оксидів. Після обробки розмір частинок оксидів церію і молібдену стає меншим, а їх форма змінюється. Варто звернути увагу на результати, одержані методом ЕДС (табл. 2). У випадку зразка після МХО (рис. 2, б) спостерігається практично однакове співвідношення елементів у всіх точках поверхні, в тому числі досить великі кристали, що може свідчити про їх рівномірний розподіл по зразку (табл. 2). У той же час, у зразку після УЗО великі кристали, хоч і змінюють свою форму на неправильну сферичну (рис. 2, в), належать оксиду молібдену (табл. 2), а дрібнодисперсні частинки на поверхні відповідають оксиду церію.

Т а б л и ц я 2

Точковий аналіз поверхні композиції  $CeO_2/MoO_3=1:1$  методом ЕДС (в % ат.)

Елемент	Вихідний зразок			Після 4 год МХО						УЗО		
	А	В	FS*	А	В	С	Д	Е	С	А	В	FS*
Mo	96.53	0	50.2	51.27	51.80	52.16	50.11	46.53	50.5	100	4.03	51.06
Ce	3.47	100	49.8	48.73	48.20	47.84	49.89	53.47	49.5	–	95.97	48.94

\* FS — загальна поверхня.

Рис. 3. Мікрофотографії TEM зразка  $MoO_3$  . після 4 годин обробки (а), композиції  $CeO_2/MoO_3 = 1:1$  після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 годин (г), електроннографічне дослідження (д) і УЗО (е, ф).

Більш детальна інформація про процеси, які відбуваються при модифікуванні композиції  $CO_2/MoO_3 = 1:1$ , була одержана за допомогою TEM (рис. 3).

Отримані результати показують, що МХО протягом 2 год (рис. 3, б) веде до формування декількох типів частинок: по-перше, досить великих (темного кольору) з розмірами 100–150 нм, які складаються з більш дрібних кристалів, по-друге, круглих прозорих з розмірами 5–25 нм і тонких голкоподібних (товщина 2–3 нм, довжина 50–70 нм), які можуть на лежати гідратованому оксиду молібдену  $MoO_3 \cdot 0.5H_2O$ , утворення якого спостерігаєть-

ся при обробці  $MoO_3$  (рис. 3, а). Співставлення з даними РФА і СЕМ + ЕДС дозволяє віднести прозорі частинки до аморфного оксиду молібдену, а темні утворення — до агрегатів частинок кристалічного оксиду церію. Збільшення тривалості активації до 4 годин (рис. 3, в) веде до зникнення голкоподібних частинок ( $MoO_3 \cdot 0.5H_2O$ ), залишаються лише округлі прозорі частинки (аморфний  $MoO_3$ ) і утворюються нові частинки зі структурою ядро-оболонка. При цьому ядро має розміри 20–50 нм, а прозора оболонка, якою воно вкрите — товщину близько 10 нм. Збільшення тривалості обробки зразка (8 годин) веде до

того, що в ньому фіксуються лише частинки зі структурою ядро–оболонка (рис. 3, з). Видно, що ядро — це частинки з розмірами 10–15 нм, а товщина оболонки збільшується до 20–25 нм. Останнє може бути пов’язано зі зникненням округлих прозорих частинок, що і веде до відповідного збільшення товщини оболонки. Результати РФА свідчать, що у зразку після МХО присутня тільки одна кристалічна фаза — оксид церію, що підтверджують дані електронографічних досліджень (рис. 3, д). Отже, можна запропонувати механізм формування композитів типу ядро–оболонка. Так, при МХО відбувається хаотичне руйнування частинок оксиду церію та анізотропне руйнування кристалів оксиду молібдену, яке спочатку супроводжується частковою їх гідратацією, а при збільшенні тривалості обробки — нанесенням цього оксиду на нанорозмірні частинки  $\text{CeO}_2$ .

Дещо інші зміни в структурі вихідної суміші були відмічені вище, при її сонохімічній обробці: анізотропна деформація оксиду молібдену і аморфізація оксиду церію. Дані TEM практично підтверджують ці зміни — спостерігаються довгі кристали оксиду молібдену (рис. 3, е), однак при збільшенні видно, що на їх поверхні знаходяться округлі наночастинки (рис. 3, е), які також присутні і окремо (рис. 3, е). Останні можуть належати рентгеноаморфному оксиду церію.

Таким чином, з наведених вище даних видно, що руйнування вихідних оксидів, яке відбувається внаслідок активації, може супроводжуватись утворенням дефектів в їх структурі, що відмічено в роботі [12]. Цей факт підтверджують дані ЕПР, представлені на рис. 4. Так, на ЕПР-спектрі вихідного зразка (рис. 4, а) спостерігається сигнал  $g_x = 1.926$ ,  $g_y = 1.946$  і  $g_z = 1.977$ , який, згідно з літературними даними, належить тетра- і гексакоординованим іонам  $\text{Mo}^{5+}$  в аксіально деформованому  $[\text{MoO}_6]$  октаедрі відповідно. Сигнали з параметрами  $g$  1.971, 1.977 і 1.979 від-

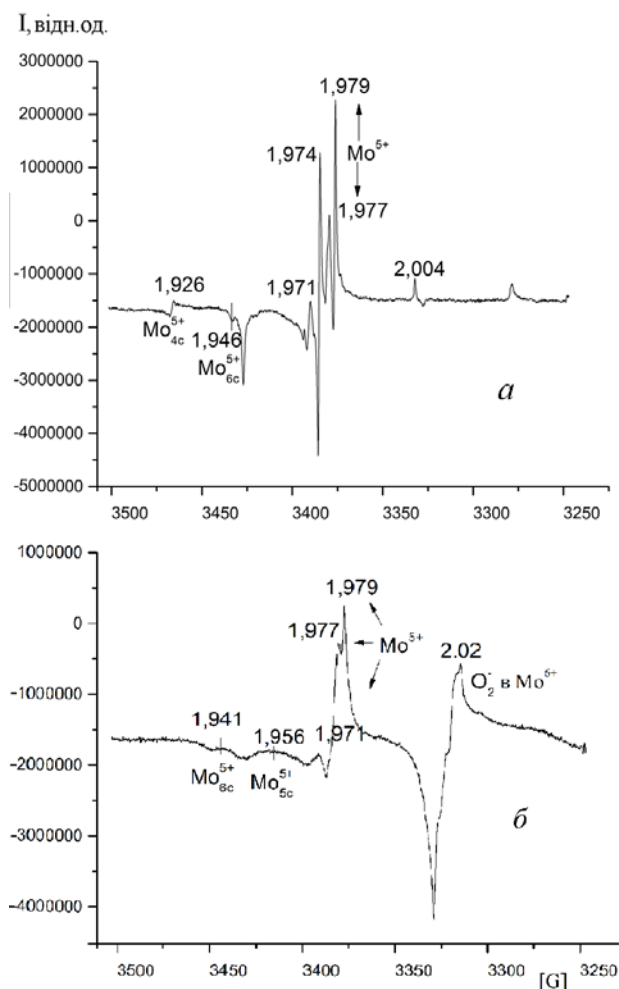


Рис. 4. ЕПР-спектри вихідного зразка  $\text{Ce}/\text{Mo}=1:1$  (а) та після 2 годин МХО (б).

несені до іона  $\text{Mo}^{5+}$  з ромбічним викривленням, при цьому наявність першого може бути пов’язана зі структурними дефектами масивного  $\text{MoO}_3$ . Принципово це не відрізняється від літературних даних по ЕПР-спектрам для вихідного оксиду [13].

Встановлено, що після МХО протягом 2 год (рис. 4, б) на спектрах фіксується сигнал з параметрами  $g_{\perp} 1.941$  і  $1.956$ , які відповідають гексакоординованому іону  $\text{Mo}^{5+}$  в кристалі  $\text{MoO}_3$  і переходу іона  $\text{Mo}^{5+}$  з тетра- в пентагональну координацію, відповідно, що може свідчити про послаблення  $\text{Mo}-\text{O}$  зв’язку в октаедрі. Широкий сигнал  $g = 2.02$ , що

спостерігається на спектрі механоактивованого зразка, може бути віднесений до іон-радикалу  $\text{O}_2^-$ , локалізованому в координаційній сфері катіонів  $\text{Mo}^{6+}$ . Встановлено, що збільшення тривалості обробки сприяє зростанню інтенсивності цього сигналу. Імовірно, це пов'язано з тим, що парамагнітні молібден-окисногенні кластери починають сильно взаємодіяти один з одним і, можливо, утворюють одновимірні структури. Ці дані узгоджуються з результатами РФА про анізотропне руйнування кристалу  $\text{MoO}_3$ . Спектри ЕПР  $\text{Ce}^{3+}$  ( $g = 1.960$ ) не були зареєстровані для зразків після МХО і УЗО. Імовірним поясненням цього факту може бути те, що термообробка соноактивованого зразка при його висушуванні та локальні розігріву при МХО ведуть до того, що іони  $\text{Ce}^{3+}$  як дефекти кристалу  $\text{CeO}_2$  є близько розташованими парами. Внаслідок спин-спинової взаємодії основним станом є немагнітний синглет або ж спостереженню резонансу перешкоджає висока швидкість спин-решіткової релаксації. Високою швидкістю релаксації іонів церію (і їх пар) можна пояснити і слабкий вплив на них іонів  $\text{Mo}^{5+}$ .

Дані по каталітичним властивостям оксидної суміші  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  в реакції селективного окиснення етанолу представлені на рис. 5 і узагальнені в табл. 3.

Основним напрямком реакції окиснення спирту на даних зразках є окиснювальне дегідрування етанолу до оцтового альдегіду. Також показано, що реакція протікає з утворенням етилену,  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  як побічних продуктів. У процесі перетворення етанолу на вихідному зразку (температура початку реакції  $185^\circ\text{C}$ ) максимальна селективність альдегіду може досягати 96 % при температурі  $270^\circ\text{C}$ , а максимальна конверсія — при  $300^\circ\text{C}$  з виходом оцтового альдегіду 61 %. Показано, що МХО оксидної суміші протягом 2 год (рис. 5, б) веде до значного зниження температури реакції (початок реакції

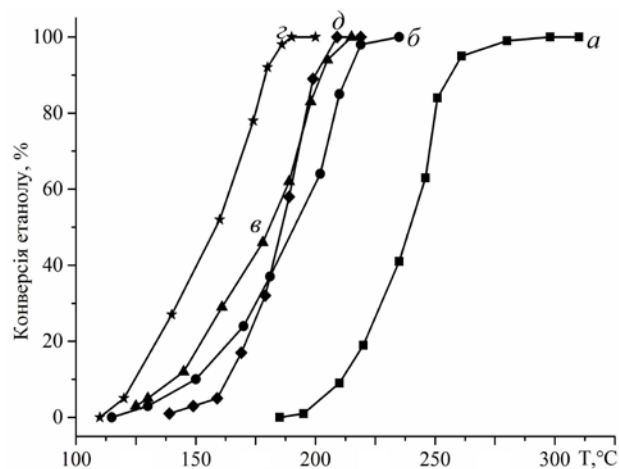


Рис. 5. Залежність конверсії  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  від температури для  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  каталізаторів: вихідного (а), після МХО протягом 2 (б), 4 (в), 8 год (г) і УЗО (д).

### Т а б л и ц я 3

#### Каталітичні властивості композиції $\text{CeO}_2\text{-MoO}_3 = 1:1$ після МХО і УЗО

Зразок	$T_{\text{реакції}}, ^\circ\text{C}$		Селективність при $X^* = 100\%$	
	$X_{50\%}$	$X_{100\%}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4$
Вихідний	240	300	61	6
2 год МХО	186	230	92	5
4 год МХО	180	215	97	3
8 год МХО	158	200	96	2
УЗО	172	220	93	—

\*  $X$  – конверсія етанолу.

$110^\circ\text{C}$ ) і максимальний вихід оцтового альдегіду становить 92 % при температурі  $230^\circ\text{C}$ . Подальше збільшення тривалості обробки до 4 і 8 год (рис. 5, в, г) збільшує активність зразків і максимальний вихід ацетальдегіду становить 97 і 96 % при 215 і  $200^\circ\text{C}$  відповідно. Даний факт можна було б пояснити зменшенням розміру частинок у результаті обробки, збільшенням їх питомої поверхні (табл. 1) і формуванням структурних дефектів як каталітично активних центрів.

Але зменшення питомої поверхні зразків після 4 і 8 годин МХО не веде до зниження активності каталізаторів, а, навпаки, сприяє її зростанню. Це дозволяє зробити припущення, що збільшення ефективності зразків в окисненні спирту пов'язане з утворенням частинок зі структурою ядро–оболонка, на поверхні яких знаходиться аморфний оксид молібдену з іонами  $\text{Mo}^{5+}$  в тетраедричній координації, здатних координувати кисень у формі  $\text{O}_2^-$ , який і бере участь в активації реагенту.

Аналогічне збільшення активності спостерігається для зразка, одержаного в результаті ультразвукової активації оксидної суміші. На даному каталізаторі повне перетворення етанолу досягається при  $220\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5, д), причому вихід оцтового альдегіду становить 93 %, в той час як на вихідному зразку при цій же температурі спостерігається лише 4 % виходу продукту. Можна припустити, що в даному випадку збільшення активності і селективності пов'язане з формуванням нанорозмірних, орієнтованих по площині [040] кристалів оксиду молібдену.

На користь цих припущень про природу активних фаз в окисненні етанолу свідчать і визначені нами значення питомої швидкості окиснення (при  $185\text{ }^\circ\text{C}$ ). Як видно з рис. 6, спостерігається значний ріст (більше, ніж на порядок) цієї величини для зразків, одержаних після МХО (від  $0.07\text{ моль/год м}^2$  у вихідній суміші до  $(1.2\text{--}1.7)\cdot 10^{-4}$  у зразках після МХО). Зразок після УЗО займає проміжне положення між вихідною сумішшю оксидів і зразками після МХО.

Враховуючи правило Борескова про постійність питомої каталітичної активності, можна вважати, що в результаті обробки відбувається формування нового каталітично активного компонента каталізатора. Формування нанорозмірних структур оксиду молібдену в результаті його анізотропної деформації веде до збільшення активності, однак різ-

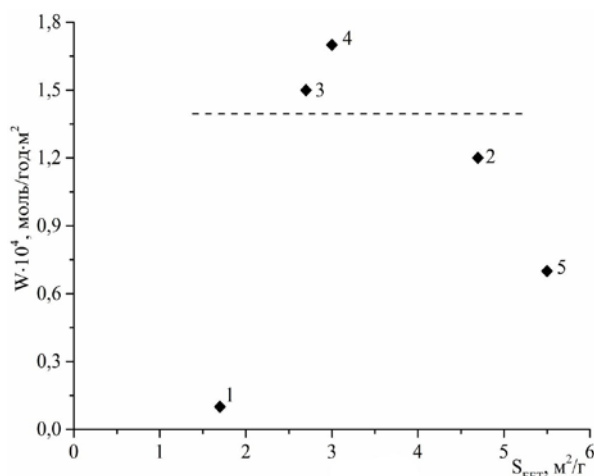


Рис. 6. Залежність питомої швидкості реакції від питомої поверхні для  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  каталізаторів: вихідного (1), після МХО протягом 2 (2), 4 (3), 8 годин (4) і після УЗО (5).

ке збільшення активності пов'язане з утворенням композитів типу ядро–оболонка, де шар аморфного оксиду знаходиться на поверхні  $\text{CeO}_2$ . Можливим також є те, що оксид церію в цій системі відіграє роль не тільки носія (ядра), але й слугує промотуючою домішкою.

Оцінка стабільності каталізатора показала, що вихід оцтового альдегіду на механо- і соноактивованому зразках залишається без змін після 45 годин безперервної роботи. Таким чином, МХ- і УЗ-обробки дозволяють одержати ефективні і селективні каталізатори конверсії етанолу до оцтового альдегіду.

**ВИСНОВКИ**. Результати досліджень впливу механохімічної і ультразвукової обробки композиції  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  на її структурні і каталітичні властивості свідчать, що в процесі активації відбувається зменшення розмірів кристалітів вихідних оксидів з утворенням композитів у нанодисперсному стані, збільшення питомої поверхні і покращення каталітичних властивостей в реакції окиснення етанолу до оцтового альдегіду. Одержані результати ще раз підтверджують, що висока активність зразків у процесі утворен-

ня ацетальдегіду шляхом окислювального дегідрування етанолу визначається наявністю високої дисперсності активної фази  $MoO_3$  (оксиду церію відведена роль промотуючої домішки), але при більш тісній взаємодії цих оксидів (наприклад, утворенні структури ядро-оболонка) можуть бути досягнуті найкращі показники. При температурах реакції близько 200 °С вихід продукту становить 96–97 % при такій же селективності. Продуктивність за цим продуктом — 1.8 моль/кг·год, і в цілому одержані показники демонструють, що даний процес на синтезованих простими методами зразках оксидних каталізаторів може розглядатися як альтернатива відомому Вакер-процесу гідратації етилену до оцтового альдегіду.

#### СИНТЕЗ $CeO_2$ - $MoO_3$ -КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НЕТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Е.В. Сачук\*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

\* e-mail: [Slena95@ukr.net](mailto:Slena95@ukr.net)

Изучено влияние механохимической (МХО) и ультразвуковой (УЗО) обработки на физико-химические свойства композиции  $CeO_2$ - $MoO_3 = 1:1$ . Установлено увеличение удельной поверхности, уменьшение размеров кристаллитов и формирование наноструктур типа ядро-оболочка вследствие МХ- и УЗ-обработки. Каталитические свойства полученных образцов исследованы в реакции селективного окисления этанола. Показано, что механо- и сонохимическая обработки смеси оксидов позволяют получить высокую селективность по уксусному альдегиду (97 %) при 215 °С и величине продуктивности по этому продукту 1.8 моль/кг<sub>кат</sub>·ч.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** церий-молибденовая система, наноккомпозит, сонохимия, механохимическая обработка, катализатор, этанол, уксусный альдегид.

#### SYNTHESIS OF $CeO_2$ - $MoO_3$ CATALYSTS OF SELECTIVE ETHANOL OXIDATION BY NON-TRADITIONAL METHODS

O.V. Sachuk\*

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

\* e-mail: [Slena951@ukr.net](mailto:Slena951@ukr.net)

The influence of mechanochemical (MChT) and ultrasonic (UST) treatment on physico-chemical properties of  $CeO_2$ - $MoO_3=1:1$  composition was studied. The prepared samples were characterized by XRD, ESR,  $N_2$  adsorption, FT-IR-spectroscopy, EPR, SEM and TEM methods. The catalytic properties of the samples in selective ethanol oxidation to acetaldehyde were studied. It was found that both processes lead to decrease of oxides particles size with nanoparticles formation as result of  $CeO_2$  chaotic destruction and  $MoO_3$  anisotropic deformation was shown. Increase of time MChT accompanied by full molybdenum oxide amorphization and its deposition on surface of  $CeO_2$  nanoparticles. As result the nanostructures formation of type "core-shell" was shown after MChT by TEM method. In contrast with this the ultrasonic treatment of  $CeO_2$ - $MoO_3$  sample accompanied by grinding of oxides with nanosize particles formation, only. It was established that the samples with core-shell structure demonstrate maximal activity and selectivity in ethanol partial oxidation to acetaldehyde from studied modified compositions. The yield of this product is equal to 96–97 % at reaction temperature 215 °С which exceeds known literature data. These data and high productivity to acetaldehyde (1.8 mol/kg<sub>cat</sub>·h) show the perspective one new acetaldehyde production process development which can replace Wacker-process use of  $PdCl_2/CuCl_2$  catalyst.

**К e y w o r d s:** cerium-molybdenum system, nanocomposition, sonochemistry, mechanochemical treatment, catalyst, ethanol, acetic aldehyde.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. - М.: Химия, 1988.

2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд. -М.: Высш. шк., 2003.
3. Trovarelli A., Fornasiero P. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Imperial College Press: Copyright. 2013. -Vol. 2.
4. Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO<sub>3</sub> phases obtained from molybdic acid by addition of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // J. Optoelectronics and Advanced Materials. -2009. -**11**, № 8. -P. 1127–1131.
5. Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S. Mesoporous titania supported-molybdenum catalyst: The formation of a new mesophase and use in ethanol-oxygen catalytic reactions // Micro-porous and Mesoporous Materials. -2006. **93**, № 1–3. -P. 294–303.
6. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO<sub>2</sub> nanocrystals // J. Catal. -2013. -**306**. -P. 164–176.
7. Gonçalves F.M., Medeiros P.R.S., Appel L.G. The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO<sub>2</sub>-supported molybdenum oxides // Appl. Catal. A: General. -2001. -**208**, № 1–2. -P. 265–270.
8. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych. -Krakow: Wyd. Polytechn. Krakowska, 2014.
9. Зажигалов В.А., Сачук Е.В., Копачевская Н.С. и др. Механохимический синтез наноразмерных соединений в ZnO–MoO<sub>3</sub> системе // Теорет. и эксперим. химия. -2016. - **52**, № 2. -P. 96–102.
10. Sachuk O., Kopachevska N., Kuznetsova L. et al. Influence of ultrasonic treatment at properties of ZnO–MoO<sub>3</sub> oxide system // Chemistry and Chemical Technology. -2017. -**11**, № 2. -P. 152–157.
11. Зажигалов В.А., Сачук Е.В., Копачевская Н.С. и др. Влияние ультразвуковой обработки на формирование наноразмерных соединений в системе ZnO–MoO<sub>3</sub> // Теорет. и эксперим. химия. -2017. -**53**, № 1. -С. 51–57.
12. Полубяров В.А., Киселевич С.И., Кириченко О.А. и др. Механическая обработка и физико-химические свойства MoO<sub>3</sub> // Неорган. материалы. -1998. -**34**, № 11. -С. 1365–1372.
13. Боборико Н.Е., Бобриков И.А., Мычко Д.И., Каркоцкий Г. Синтез и структура газочувствительных композитных материалов TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>3</sub> // Докл. Национ. академии наук Беларуси. -2014. -**58**, № 1. -С. 75–80.

#### REFERENCES

1. Lebedev N.N. *Chemistry and Technology of the Main Organic and Petrochemical Synthesis*. (Moscow: Chemistry, 1988). [in Russian].
2. Timofeev V.S, Serafimov L.A. *Principles of Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis*. (Moscow: Vyschaya shkola, 2003). [in Russian].
3. Trovarelli A., Fornasiero P. *Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Vol. 2*. (Imperial College Press: Copyright, 2013).
4. Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO<sub>3</sub> phases obtained from molybdic acid by addition of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009. **11** (8): 1127.
5. Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S. Meso-porous Titania Supported-Molybdenum Catalyst: The Formation of a New Mesophase and Use in Ethanol-Oxygen Catalytic Reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. **93** (1–3): 294.
6. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface Structure Dependence of Selective Oxidation of Ethanol on Faceted CeO<sub>2</sub> Nanocrystals. *Journal of Catalysis*. 2013. **306**: 164.
7. Gonçalves F.M., Medeiros P.R.S., Appel L.G. The Role of Cerium in the Oxidation of Ethanol over SnO<sub>2</sub>-supported Molybdenum Oxides. *Applied Catalysis A: General*. 2001. **208** (1–2): 265.
8. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. *Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych*. (Krakow: Wyd. Polytechn. Krakowska, 2014).
9. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevska N.S., Bacherikova I.V., Wiczorek-Ciurowa K., Shcherbakov C.N. Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compounds in ZnO–MoO<sub>3</sub> System. *Teor. Exp. Chem*. 2016. **52** (2): 97.

10. Sachuk O., Kopachevska N., Kuznetsova L., Zazhigalov V., Starchevskyy V. Influence of Ultrasonic Treatment at Properties of ZnO– $MoO_3$  Oxide System. *Chemistry and Chmical Technology*. 2017. **11** (2): 152.
11. Zazhigalov V.A., Sachuk E.V., Kopachevska N.S., Starchevskyy V.L., Sawlowicz Z. Effect of Ultra sonic Treatment on Forma-tion of Nano-dimensional Structures in ZnO– $MoO_3$  System. *Teor. Exp. Chem*. 2017. **53** (1): 53.
12. Poluboyarov V.A., Kiselevich S.I., Kirichenko J.A., Pauli I.A., Korotaeva Z.A., Dektyarov S.P., Ancharov A.I. Mechanical treatment and physic-chemical properties of  $MoO_3$ . *Inorganic Materials*. 1998. **34** (11): 1365. [in Russian].
13. Boboryko N.E., Bobrikov I.A., Michko D.I., Karkockii G. Synthesis and Structure Gas Sensitive Composite Materials  $TiO_2$ – $MoO_3$ . Reports of the National Academy of Sciences of Belarus. 2014. **58** (1): 75. [in Russian].

Надійшла 04.06.2019