

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.06.048>

УДК 544.032+544.478

О.В. Сачук

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: Slena951@ukr.net

Нанодисперсні ZnO—MoO₃ каталізатори селективного окиснення етанолу, синтезовані нетрадиційними методами

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.О. Зажигаловим

Встановлено основні особливості перетворень в оксидній ZnO—MoO₃ = 1 : 1 композиції під дією ультразвукової і механохімічної обробки. У модифікованих зразках виявлено зміну кристалічної структури оксидів, морфології їх поверхні, поруваної структури та розміру частинок (до 13 нм), що стимулює утворення нових сполук безпосередньо в процесі механохімічної та ультразвукової обробки. Показана можливість простого одержання нанодисперсних α- і β-фаз молібдату цинку ZnMoO₄ у вигляді голочок і стрижнів у процесі ультразвукової та механохімічної активації відповідно й ефективність застосування цих нетрадиційних методів для синтезу високоактивних та селективних цинк-молібденових каталізаторів. Встановлена висока каталітична активність синтезованих зразків у реакції селективного окиснення етанолу до оцтового альдегіду при 205 °С з максимальним виходом за цим продуктом 94—96 %.

Ключові слова: молібдат цинку, ультразвукова та механохімічна обробка, нанодисперсний композит, етанол, оцтовий альдегід.

На сьогодні спостерігається тенденція широкого використання біоетанолу — відновлюваної сировини, не тільки як компонента палив, але й синтезу важливих хімікатів, чим обумовлено підвищення уваги до досліджень з вивчення селективних перетворень етанолу до оцтової кислоти, ацетону, оцтового альдегіду, ефірів та інших цінних продуктів. Це зумовлює необхідність пошуку ефективних каталізаторів процесів окиснення спирту з метою розробки нових “зелених” технологій одержання продуктів, серед яких провідне місце належить ацетальдегіду. Найбільш перспективними каталізаторами окиснення етанолу до оцтового альдегіду є оксиди перехідних металів, серед яких найкращі результати демонструють MoO₃/TiO₂, CeO₂ і Ce/Mo—Sn—O каталітичні системи [1—4]. Недоліками даних каталізаторів є те, що реакції проводять при достатньо високих температурах (≥350 °С), при цьому не досягається повна конверсія спирту (44—92 %), а максимальна селективність за оцтовим альдегідом відповідає низьким ступеням перетворення етанолу та не перевищує 70—90 %, що значно знижує вихід продукту і продуктивність за ним.

За мету дослідження ставилося одержання нових більш ефективних каталізаторів селективного окиснення етанолу, які можуть бути альтернативою відомим вищезазначе-

ним композиціям. Для цього було досліджено оксидні цинк-молібденові композити (ZnO—MoO₃ = 1 : 1), одержані шляхом механохімічної та ультразвукової обробки промислових оксидів цих металів.

Експериментальна частина. Цинк-молібденову композицію з мольним співвідношенням ZnO—MoO₃ = 1 : 1 готували шляхом змішування оксидів цинку і молібдену. Синтез цинк-молібденових нанокompозитів здійснювали за допомогою механохімічного та ультразвукового методів.

Механохімічну обробку зразків проводили в планетарному кульовому млині Fritsch Pullverisette-6 з частотою обертання 550 об/хв протягом 8 год у середовищі повітря. Для модифікування зразків використовували стакан (200 мл) та кулі ($d = 5$ мм), зроблені з ZrO₂. Співвідношення маси куль до маси зразка становило 10 : 1.

Ультразвукову обробку всіх зразків виконували у водному середовищі протягом 1 год у диспергаторі УЗДН-2Т, який працює в режимі ефекту акустичної кавітації при частоті 22–40 кГц і навантаженні 3 Вт/см². Температуру реакційного середовища підтримували на рівні 80 °С шляхом циркуляції холодної води навколо реактора. Після ультразвукової обробки одержані суспензії були висушені при 110 °С в атмосфері повітря.

Властивості одержаних зразків досліджували за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів. Фазовий склад зразків визначали методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі Philips PW 1830 з використанням CuK_α випромінювання. Структуру модифікованих зразків визначали за допомогою електронного мікроскопа (ТЕМ). Питому поверхню зразків вимірювали методом низькотемпературної адсорбції—десорбції азоту на приладі NOVA-2200e Surface Area and Pore Size Analyzer. Каталітичні властивості зразків у реакції окиснення етанолу досліджували на установці з використанням сталюого мікрореактора проточного типу при 110–300 °С. Вихідні реагенти та продукти реакції аналізували в режимі “on-line” за допомогою двох хроматографів: з детектором по теплопровідності (катарометр) та за допомогою полум’яно-іонізаційного детектора. Швидкість подачі насиченої реакційної суміші (1,5 об. % пари етанолу в повітрі) до каталізатора становила 20 мл/хв.

Результати та їх обговорення. Дифрактограма вихідної суміші оксидів ZnO—MoO₃ = 1 : 1 характеризується наявністю рефлексів компонентів суміші із значним за інтенсивністю домінуванням рефлексу α -MoO₃ орторомбічної модифікації від площини [040] (рис. 1, а). Механохімічна обробка суміші оксидів протягом 8 год спричиняє утворення фази β -ZnMoO₄ моноклінної модифікації, про що свідчить наявність характерних рефлексів на дифрактограмі (див. рис. 1, б), при цьому максимальну інтенсивність має рефлекс від площини [–111]. Соноактивація суміші зумовлює появу рефлексів фази α -ZnMoO₄ триклінної модифікації з максимальним за інтенсивністю рефлексом від площини [114] (див. рис. 1, в).

Результати досліджень показали, що застосовуючи механо- та сонохімічну обробку суміші оксидів ZnO—MoO₃ = 1 : 1, можна одержати чисті β - і α -фази ZnMoO₄ відповідно та створити нові прості способи синтезу цих сполук, які захищені патентами України [5, 6]. Також, як свідчать дані рентгенофазового аналізу, такі методи обробки дають змогу одержати композити з меншими розмірами частинок, ніж у вихідній суміші оксидів (таблиця) та у разі застосування традиційного синтезу молібдату цинку. Одночасно дещо зростає значення питомої поверхні зразків (див. таблицю).

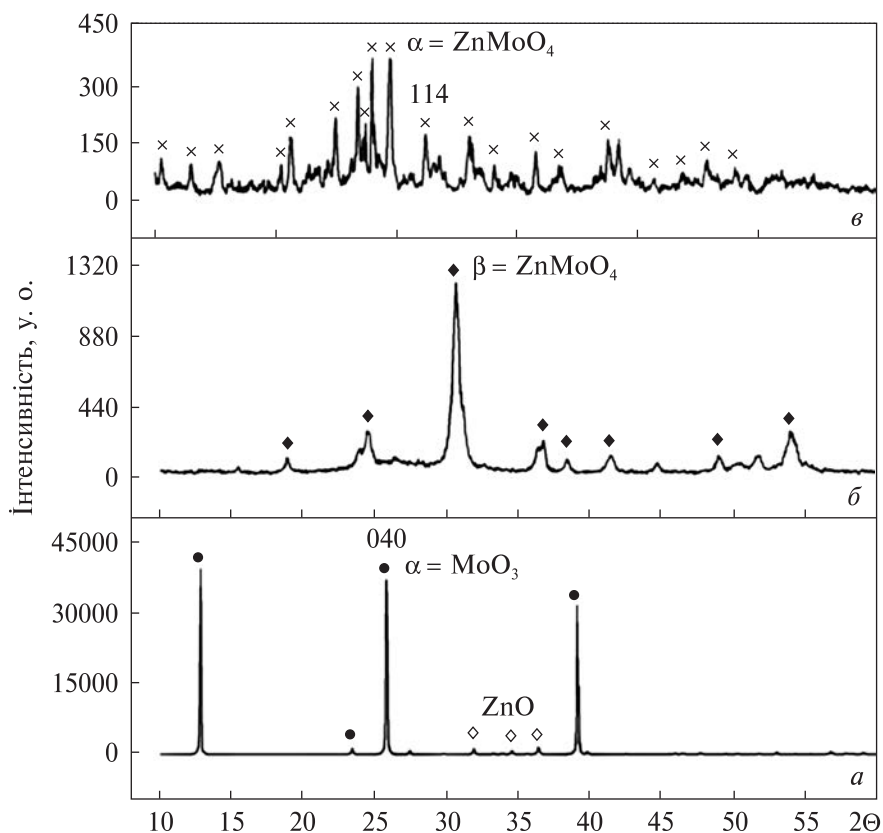


Рис. 1. Дифрактограми вихідного ZnO–MoO₃ = 1 : 1 зразка (а), після 8 год МХО (б) та 1 год УЗО (в)

Таблиця 1. Деякі характеристики ZnO–MoO₃ = 1 : 1 композиції

Зразок	L, нм	S _{БЕТ} , м ² /г	T _{реакції} , °C		S _{Ac} при X = 100 %, %
			X _{50 %}	X _{100 %}	
Вихідна суміш	86	2	260	317	61
Механохімічна обробка, 8 год	13	9	177	205	96
Ультразвукова обробка, 1 год	33	5	223	255	94
Традиційний синтез ZnMoO ₄ [7]	44	3	250	282	81

Примітка. L – розмір кристалітів, розрахований за формулою Шеррера для найбільш інтенсивних рефлексів; X – конверсія етанолу; S_{Ac} – селективність утворення ацетальдегіду.

Згідно з даними, отриманими методом ТЕМ (рис. 2), у результаті обробки суміші оксидів утворюються кристали молібдату цинку специфічної форми. Так, після механохімічної обробки ці кристали мають форму стрижнів (рис. 2, б) з поперечними розмірами 15–35 нм та довжиною 200–400 нм. Треба відзначити, що подібні кристали даної фази досі було одержано лише в результаті лазерного синтезу з використанням як вихідної речовини монокристала Мо [8]. За умов сонохімічного синтезу утворені кристали молібдату цинку мають вигляд голок (див. рис. 2, в) з поперечним розміром 70–130 нм та довжиною 0,5–5 мкм.

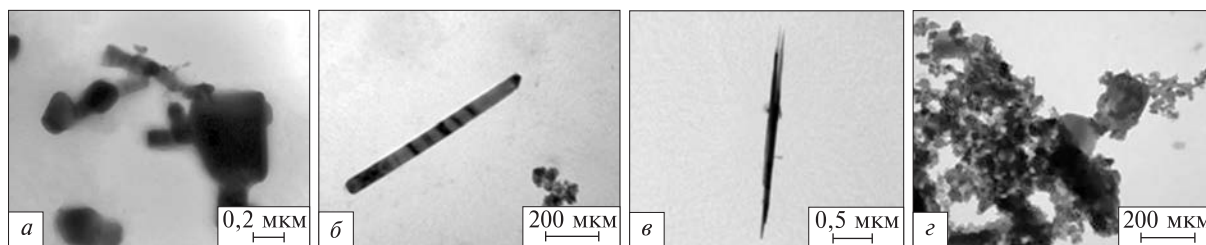


Рис. 2. Мікрофотографії ТЕМ вихідного ZnO–MoO₃ = 1 : 1 зразка (а), після 8 год МХО (б), 1 год УЗО (в) і традиційного синтезу (г)

У випадку застосування традиційного синтезу утворюються нанорозмірні структури невідзначеної форми (див. рис. 2, г).

Результати дослідження каталітичної активності зразків наведено в таблиці. Підвищення каталітичної активності (ступеня перетворення етанолу та зменшення температури реакції для її досягнення) може бути пов'язано зі збільшенням питомої поверхні зразків. З іншого боку, спостерігається значна зміна селективності утворення ацетальдегіду. Можна відзначити, що утворення фази молібдату цинку значно підвищує цей показник. Таким чином, фаза молібдату цинку може бути активним компонентом каталізатора селективного перетворення етанолу до ацетальдегіду. При цьому у випадку зразків, одержаних шляхом механо- або сонохімічного синтезу, після досягнення повного перетворення етанолу це значення знижується лише незначною мірою (при меншому ступені перетворення (до 90 %) селективність дорівнює 100 %), тоді як для фази, синтезованої традиційним методом, спостерігається зниження селективності вже після 75 % конверсії спирту. Таким чином, можна констатувати, що висока селективність за оцтовим альдегідом, зумовлена окисненням етанолу, пов'язана з існуванням у каталізаторі нанорозмірної фази молібдату цинку і водночас форма частинок цієї фази відіграє роль у визначенні даного параметра та стабільності високих каталітичних показників. Зважаючи на низьку температуру реакції на синтезованому каталізаторі і високий вихід продукту – 96 % та продуктивність за ним 1,8 моль/кг·год, можна зробити висновок, що цей процес на даному каталізаторі може бути перспективною альтернативою відомому Вакер-процесу, в якому оцтовий альдегід одержують шляхом гідратації етилену в присутності складного PdCl₂ + CuCl₂ каталізатора.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Jørgensen B., Kristensen S.B., Kunev-Kruse A.J., Fehrmann R., Christensen C.H., Riisager A. Gas-phases oxidation of aqueous ethanol by nanoparticle vanadia/anatase catalysts. *Top. catal.* 2009. **52**, Iss. 3. P. 253–257. doi: <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9161-5>
2. Yoshitake H., Aoki Y., Hemmi S. Mesoporous titania supported-molybdenum catalyst: The formation of a new mesophase and use in ethanol-oxygen catalytic reactions. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2006. **93**, Iss. 1–3. P. 294–303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.008>
3. Li M., Wu Z., Overbury S.H. Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO₂ nanocrystals. *J. Catal.* 2013. **306**. P. 164–176. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.019>
4. Gonçalves F.M., Medeiros P.R.S., Appel L.G. The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO₂-supported molybdenum oxides. *Appl. Catal. A. Gen.* 2001. **208**, № 1–2. P. 265–270. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00716-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00716-X)

5. Механохімічний спосіб одержання нанорозмірних стержнів β - ZnMoO_4 : пат. 116067 Україна. МПК⁸ C01G 39/02, C01G 9/02; заявл. 25.10.2016. Опубл. 10.05.2017.
6. Сонохімічний спосіб одержання нанорозмірної фази α - ZnMoO_4 : пат. 117264 Україна. МПК⁸ C01G 39/02, C01G 9/02; заявл. 20.12.2016. Опубл. 26.06.2017.
7. Keereeta Y., Thongtem T., Thongtem S. Effect of medium solvent ratios on morphologies and optical properties of α - ZnMoO_4 , β - ZnMoO_4 and $\text{ZnMoO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ crystals synthesized by microwave-hydrothermal/solvothermal method. *Superlattice. Microst.* 2014. **69**. P. 253–264. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.02.022>
8. Liang Y., Liu P., Li H.B., Yang G.W. ZnMoO_4 Micro- and nanostructures synthesized by electrochemistry-assisted laser ablation in liquids and their optical properties. *Cryst. Growth Des.* 2012. **12**. P. 4487–4493. doi: <http://doi.org/10.1021/cg3006629>

Надійшло до редакції 26.02.2019

REFERENCES

1. Jørgensen, B., Kristensen, S. B., Kunev-Kruse, A. J., Fehrmann, R., Christensen, C. H. & Riisager, A. (2009). Gas-phases oxidation of aqueous ethanol by nanoparticle vanadia/anatase catalysts. *Top. catal.*, 52, Iss. 3, pp. 253-257. doi: <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9161-5>
2. Yoshitake, H., Aoki, Y. & Hemmi, S. (2006). Mesoporous titania supported-molybdenum catalyst: The formation of a new mesophase and use in ethanol-oxygen catalytic reactions. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 93, Iss. 1-3, pp. 294-303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.008>
3. Li, M., Wu, Z. & Overbury, S. H. (2013). Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO_2 nanocrystals. *J. Catal.*, 306, pp. 164-176. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.019>
4. Gonçalves, F. M., Medeiros, P. R. S. & Appel, L. G. (2001). The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO_2 -supported molybdenum oxides. *Appl. Catal. A. Gen.*, 208, No. 1-2, pp. 265-270. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00716-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00716-X)
5. Pat. 116067 UA, IPC C01G 39/02, C01G 9/02, Mechanochemical method of obtaining nanosized rods β - ZnMoO_4 , Sachuk, O.V., Zazhigalov, V.A., Publ. 10.05.2017 (in Ukrainian).
6. Pat. 117264 UA, IPC C01G 39/02, C01G 9/02, Sonochemical method for obtaining a nanosized phase α - ZnMoO_4 , Sachuk, O.V., Zazhigalov, V.A., Starchevskyy, V.L., Publ. 26.06.2017 (in Ukrainian).
7. Keereeta, Y., Thongtem, T. & Thongtem, S. (2014). Effect of medium solvent ratios on morphologies and optical properties of α - ZnMoO_4 , β - ZnMoO_4 and $\text{ZnMoO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ crystals synthesized by microwave-hydrothermal/solvothermal method. *Superlattice. Microst.*, 69, pp. 253-264. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.02.022>
8. Liang, Y., Liu, P., Li, H. B. & Yang, G. W. (2012). ZnMoO_4 Micro- and nanostructures synthesized by electrochemistry-assisted laser ablation in liquids and their optical properties. *Cryst. Growth Des.*, 12, pp. 4487-4493. doi: <https://doi.org/10.1021/cg3006629>

Received 26.02.2019

Е.В. Сачук

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев
E-mail: Slena951@ukr.net

НАНОДИСПЕРСНЫЕ $\text{ZnO}-\text{MoO}_3$ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НЕТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Установлены основные особенности преобразований в оксидной $\text{ZnO}-\text{MoO}_3 = 1 : 1$ композиции под действием ультразвуковой и механохимической обработки. В модифицированных образцах выявлено изменение кристаллической структуры оксидов, морфологии их поверхности, пористой структуры и размера частиц (до 13 нм), что стимулирует образование новых соединений непосредственно в процессе механохимической и ультразвуковой обработки. Показана возможность простого получения нанодисперсных α - и β -фаз молибдата цинка ZnMoO_4 в виде игл и стержней в процессе ультразвуковой и механохимической активации соответственно и эффективность применения этих нетрадиционных методов для синтеза

высокоактивных и селективных цинк-молибденовых катализаторов. Установлена высокая каталитическая активность синтезированных образцов в реакции селективного окисления этанола в уксусный альдегид при 205 °С с максимальным выходом по этому продукту 94–96 %.

Ключевые слова: молибдат цинка, ультразвуковая и механохимическая обработка, нанодисперсный композит, этанол, уксусный альдегид.

O.V. Sachuk

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: Slena951@ukr.net

NANODISPERSED ZnO–MoO₃ CATALYSTS OF SELECTIVE ETHANOL OXIDATION SYNTHESIZED BY NONTRADITIONAL METHODS

The main features of transformations in the oxide ZnO–MoO₃ = 1 : 1 composition under the action of ultrasonic (UST) and mechanochemical (MChT) treatments are established. The studies of modified samples demonstrate changes in the crystal structure of oxides, morphology of their surface, porous structure, and particle size (up to 13 nm), which stimulate the formation of new compounds directly in the processes of MCh and US treatments. The possibility of a simple formation of nanodispersed α - and β -phases of zinc molybdate ZnMoO₄ in the form of needles and rods under the ultrasonic and mechanochemical activation, respectively, and the effectiveness of using these nontraditional methods to obtain highly active and selective zinc-molybdenum catalysts are shown. The high catalytic activity of the synthesized samples in the reaction of selective oxidation of ethanol to acetic aldehyde at 205 °С with a maximum yield of 94-96 % for this product is established.

Keywords: zinc molybdate, ultrasonic and mechanochemical treatments, nanodispersed composition, ethanol, acetic aldehyde.