

УДК 541.128.13

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© 2014 г. **М.Р. Канцерова,**  
**С.Н. Орлик, А.В. Швец**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

Беспламенное каталитическое сжигание газообразного углеводородного топлива, в частности метана, является экологически чистым и ресурсосберегающим способом получения энергии, при котором в отличие от факельного горения 95–100 % окисления метана в  $\text{CO}_2$  происходит при температурах ниже 800 °С, что существенно повышает КПД процесса и обеспечивает уровень эмиссии  $\text{NO}_x$  около 1 ppm.

Катализаторы на основе блочных носителей широко применяются для сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах, в процессах очистки газовых выбросов с большими объемными скоростями газового потока и значительными температурными нагрузками [1–4]. Такие катализаторы обеспечивают полное окисление углеводородов при температурах 700–800 °С и характеризуются более низким газодинамическим сопротивлением, широким выбором вариантов конструктивного решения по сравнению с гранулированными.

Блочные носители изготавливают из керамических огнеупорных материалов или металлов. Керамические имеют важное преимущество перед металлическими: обеспечивают лучшую адгезию вторичного носителя к материалу каркаса, что повышает механическую прочность оксидного покрытия

катализатора. Кроме того, применение металлических блоков в процессах каталитического горения ограничено их недостаточно высокой термостойкостью, возможностью термической коррозии, особенно в присутствии паров воды, что приводит к разрушению и дезактивации катализаторов на их основе [5, 6].

Наиболее активными и распространенными катализаторами глубокого окисления углеводородов являются металлы платиновой группы, особенно Pt и Pd (содержание благородных металлов в катализаторах варьируется в широких пределах: 2–25 мас.%), нанесенные на керамические огнеупорные блочные носители [4, 7, 8]. Однако высокая стоимость и дефицитность, ограниченная термическая устойчивость благородных металлов диктуют необходимость разработки эффективных оксидных катализаторов соотв. структуры.

В настоящей работе представлены результаты исследования катализаторов, содержащих оксиды 3d-металлов (Mn, Co), редкоземельного (РЗЭ: La) и щелочноземельных (ЩЗЭ: Ba, Sr) элементов в пористых матрицах вторичных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , их бинарной композиции), сформированных на поверхности керамических блоков сотовой структуры, а также показано влияние состава и способа приготовления катализатора на его активность в реакции глубокого окисления метана.

### Экспериментальная часть

**Приготовление катализаторов.** Носителями катализаторов служили блоки сотовой структуры из синтетического кордиерита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ) и каолино-аэросила (содержание каолина — 35 мас.%,

*Канцерова М.Р.* – канд. хим. наук, науч. сотрудник отдела каталитических окислительно-восстановительных процессов.  
Тел.: (38044) 525-67-76. E-mail: mkantserova@ukr.net

*Орлик С.Н.* – д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины, зав. отделом каталитических окислительно-восстановительных процессов.  
Тел.: (38044) 525-66-78. E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua, Sorlyk@yahoo.co.uk

*Швец А.В.* – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник отдела пористых веществ и материалов. Тел.: (38044) 525-41-96. E-mail: alexshvets@ukr.net

аэросила — 65 мас.%). Содержание основных компонентов в каолине, мас. %:  $\text{SiO}_2$  — 52–56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 32–39;  $\text{TiO}_2$  — 1,18–1,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,79–1;  $\text{CaO}$  — 0,5–1,0. Размер каналов и толщина стенок кордиеритового блока составляют  $1 \times 1$  мм и 0,2 мм; каолино-аэросильного —  $2 \times 2$  мм и 0,4 мм соответственно. Механическая прочность кордиерита на раздавливание вдоль осей каналов составляет 50 МПа, поперек осей — 20 МПа. Прочность на сдавливание каолино-аэросильного блока — 15,7 МПа.

Для развития поверхности блочных носителей и повышения дисперсности активных компонентов наносили вторичное покрытие из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и бинарной композиции ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ ). Диоксид циркония часто применяется как носитель катализаторов многих гетерогенно-каталитических реакций благодаря высоким термомеханическим характеристикам и широкому спектру кислотности его модифицированных форм. Согласно [9] на основе бинарных алюминий-циркониевых оксидных систем могут быть получены нанодисперсные носители и катализаторы, обладающие развитой поверхностью, высокой термостойкостью и механической прочностью. Вторичный носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  наносили путем двукратной пропитки керамических матриц по влагоемкости растворами оксинитрата алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_k(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $k = 1 \div 2$ ,  $m = 1 \div 2$ ,  $n = 0 \div 2$ ) [10] или оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей сушкой при 150–200 °С в течение 2 ч и прокаливанием при 550 °С в течение 2 ч на воздухе. Формирование вторичного покрытия из бинарной композиции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  осуществляли путем последовательной пропитки блока растворами оксинитрата алюминия и оксихлорида циркония с последующей сушкой при 130 °С в течение 4 ч и прокаливанием при 600 °С в течение 2 ч на воздухе. В табл. 1 приведены характеристики блочных носителей (содержание вторичного носителя и  $S_{\text{уд}}$ ). Удельную площадь поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) образцов измеряли методом тепловой десорбции азота с хроматографическим контролем, пористость — по водопоглощению.

В качестве активных компонентов использованы оксиды марганца и кобальта, в качестве стабилизирующих добавок — оксиды лантана, бария, стронция. Во всех случаях для получения каталитического покрытия из растворов солей соответствующих металлов (ацетат марганца, нитраты кобальта, бария, стронция, лантана) применялся способ приготовления нанесенных наноразмерных ката-

Таблица 1  
Характеристики блочных носителей

Носитель	$S_{\text{уд}}$ м <sup>2</sup> /г	Содержание вторичного носителя, мас. % (от массы исходного блочного носителя)
Кордиерит	0,2	–
Каолино-аэросил	110	–
$\text{Al}_2\text{O}_3$	123	–
$\text{ZrO}_2$	95	–
$\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит	2,5	13,2
$\text{ZrO}_2$ /кордиерит	1,4	5,9
( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ )/кордиерит	3,0	7,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ /каолино-аэросил	34,6	8,9
$\text{ZrO}_2$ /каолино-аэросил	59,0	9,0

лизаторов в неравновесных условиях (метод I) [11], обеспечивающий диспергирование оксидов марганца и стабилизирующих добавок в пористой матрице носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сохранность наноразмерных частиц оксида алюминия и стабилизацию его низкотемпературных модификаций ( $\gamma$ - и  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), что обусловило высокую активность гранулированных алюмомарганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана [12]. Суммарное содержание стабилизирующих добавок (в пересчете на металл) в катализаторе равнялось содержанию оксидов марганца (табл. 2).

Алюмомарганцевый катализатор на основе кордиеритового блока синтезирован также путем однократной пропитки керамической матрицы суспензией, содержащей готовую оксидную композицию (нанесенные на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксиды Mn, La, Ba, Sr), ПАВ (раствор карбоксиметилцеллюлозы), оксинитрат алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $l = 1 \div 2$ ,  $m = 1 \div 2$ ,  $n = 0 \div 2$ ) с последующей сушкой при 150–200 °С в течение 2 ч и прокаливанием при 550 °С в течение 2 ч на воздухе (метод II).

Для исследования фазового состава оксидного покрытия блочных катализаторов методом рентгенофазового анализа (РФА) были приготовлены образцы вторичных носителей и массивных катализаторов (методом I) на их основе из аналогичных прекурсоров с таким же соотношением и последовательностью введения компонентов. В алюмомарганцевых образцах содержание марганца увеличено до 7 мас.% по сравнению с блочными (1,5–3 мас.%)

Таблица 2

## Состав блочных катализаторов и их активность в реакции глубокого окисления метана

Катализатор	Состав оксидного покрытия по данным РФА: проиндексированные фазы (модификация)	Содержание оксидов 3d-металлов (Mn, Co) <sup>*</sup> , мас. %	Температура достижения конверсии CH <sub>4</sub> в CO <sub>2</sub> , °C		
			t <sub>10%</sub>	t <sub>80%</sub>	t <sub>100%</sub>
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /кордиерит (метод I)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	485	728	800
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /кордиерит (метод II)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	425	635	650
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /каолино-аэросил (метод I)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	425	667	700
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> )/кордиерит (метод I)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> /δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> (куб.)	1,5	458	650	780
Mn/ZrO <sub>2</sub> /кордиерит (метод I)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (куб., мон.)	3,0	455	678	750
Mn/ZrO <sub>2</sub> /каолино-аэросил (метод I)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (куб., мон.)	7,0	503	692	750
Co/ZrO <sub>2</sub> /каолино-аэросил (метод I)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> (куб., мон.)	7,0	433	684	750

\* В пересчете на металл.

с целью достижения чувствительности рентгеновской дифракции на приборе BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE в монохроматизированном (никелевый фильтр) CuK<sub>α</sub>-излучении ( $\lambda = 0,15418$  нм). Фазовый состав катализаторов идентифицировали путем сравнения положения рефлексов с дифрактограммами в базе данных ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006). Для оценки среднего размера кристаллитов идентифицированных фаз использовали размер области когерентного рассеяния (ОКР), который определяли по уширению соответствующих дифракционных пиков по формуле Шеррера.

Каталитическую активность образцов характеризовали конверсией CH<sub>4</sub> в CO<sub>2</sub>, которую определяли в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и объемной скорости газовой смеси 6000 ч<sup>-1</sup>, содержащей 1 % CH<sub>4</sub> в воздухе, а также температурой достижения определенной конверсии метана (t<sub>10%</sub>, t<sub>80%</sub>, t<sub>100%</sub>). Анализ исходных веществ и продуктов реакции (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO) проводили хроматографически (детектор по теплопроводности).

Для оценки подвижности (реакционной способности) кислорода катализаторов, вторичных и блочных носителей применяли метод температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ), при этом прочность связи кислород — металл оценивали по начальной скорости восстановления оксидов водородом. Исследование окислительно-восстановительных свойств ряда образцов проводили в интервале температур 20—900 °C

со скоростью подъема температуры 10 °C/мин в проточной установке, оснащенной низкотемпературной ловушкой с молекулярными ситами (–50 °C) для удаления воды, с хроматографическим (детектор по теплопроводности) контролем количества водорода, израсходованного на восстановление катализатора. Скорость потока смеси 10 % H<sub>2</sub> в Ar составляла 50 см<sup>3</sup>/мин. Предварительно катализаторы прогревали в потоке аргона (50 см<sup>3</sup>/мин) при 200 °C в течение 2 ч.

## Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 1 видно, что оксид алюминия и диоксид циркония, полученные разложением соответствующих солей, характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности. Нанесение вторичного носителя на кордиеритовый блок обеспечивает увеличение его удельной площади поверхности до 2,5—3,0 м<sup>2</sup>/г. Уменьшение удельной площади поверхности каолино-аэросила при нанесении вторичного покрытия может быть вызвано блокированием его пор оксидами алюминия и циркония.

По данным РФА, оксид алюминия, полученный из оксинитрата алюминия после прокаливания при 550 °C, является рентгеноаморфным, что можно объяснить недостаточной для формирования упорядоченной структуры дальнего порядка температурой синтеза или высокой дисперсностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L < 2 нм).

Согласно данным работы [13] при температуре 550 °С происходит формирование фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Доминирование аморфной фазы в полученном нами образце может быть обусловлено наличием нитрат-ионов, стабилизирующих ее [14]. Формирование кристаллической структуры оксида алюминия происходит при более высоких температурах, что может быть связано с полным удалением нитрат-ионов. Так, на дифрактограмме образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дополнительно прокаленного при 650 °С в течение 2 ч и 750 °С в течение 2 ч, появляются рефлексы, отвечающие низкотемпературной модификации  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 37,5; 45,5; 61,0$  и  $67,0^\circ$ ) (ICDD № 00-050-0741). Средний размер кристаллитов, определенный по линии  $2\theta = 67,0^\circ$ , составляет 3—4 нм.

На дифрактограмме бинарного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ ) наряду с рефлексами, отвечающими фазе высокодисперсного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $L \approx 2$  нм), наблюдались рефлексы, которые можно отнести к  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 57,5; 59,7^\circ$ ) (ICDD № 00-016-0394) и кубическому  $\text{ZrO}_2$  ( $2\theta = 30,0^\circ$ ) (ICDD № 01-081-1550). Полученный результат согласуется с работой [15], в которой установлено взаимное влияние компонентов в цирконий-алюминиевой оксидной системе, заключающееся в ускорении перехода  $\gamma \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{ZrO}_2$  и замедлении перехода диоксида циркония в его высокотемпературные модификации.

Анализ дифрактограммы  $\text{ZrO}_2$ , прокаленного при 650 °С в течение 2 ч, показал наличие двух фаз — моноклинной ( $2\theta = 17,3; 24,0; 28,0; 31,5; 34,0; 38,5; 40,5; 45,5; 49,0; 50,0; 54,0; 55,5; 62,5; 65,5^\circ$ ) (ICDD № 00-005-0543) и кубической ( $2\theta = 30,0; 35,0; 50,5; 60,0; 62,5^\circ$ ) ( $L \approx 18 \pm 20$  нм) (ICDD № 01-081-1550). Метастабильная кубическая фаза, устойчивая в интервале температур 200—800 °С, предшествует образованию стабильной моноклинной модификации в процессах термического разложения солей и дегидратации гидроксидов циркония [16].

Результаты рентгенофазового исследования массивных катализаторов представлены в табл. 2. На дифрактограммах образцов массивных марганецсодержащих катализаторов присутствуют дифракционные пики, отвечающие фазам носителей и рефлексы кубической фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 24,0; 33,0; 55,0; 65,5; 66,0^\circ$ ) ( $L \approx 7 \pm 15$  нм) (ICDD № 01-089-2809, 00-002-0896). Для Mn-содержащего образца на основе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ ) наблюдаются также рефлексы, которые можно отнести к фазе  $\text{MnO}_2$  ( $2\theta = 37,3; 41,5; 42,5; 55,0; 56,0^\circ$ ) (ICDD № 00-012-0141, 00-002-0567) [17]. В образце Mn/ $\text{ZrO}_2$  рефлексы фазы  $\text{MnO}_2$  могут маскироваться более интенсивными дифракцион-

ными максимумами носителя. На дифрактограмме кобальтсодержащего образца наряду с максимумами, отвечающими кубической и моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  (ICDD № 00-003-0640, 01-074-0815), наблюдается ряд рефлексов ( $2\theta = 19,0; 37,0; 44,5; 65,0^\circ$ ), характерных для кубической фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $L \approx 16$  нм) (ICDD № 00-043-1003).

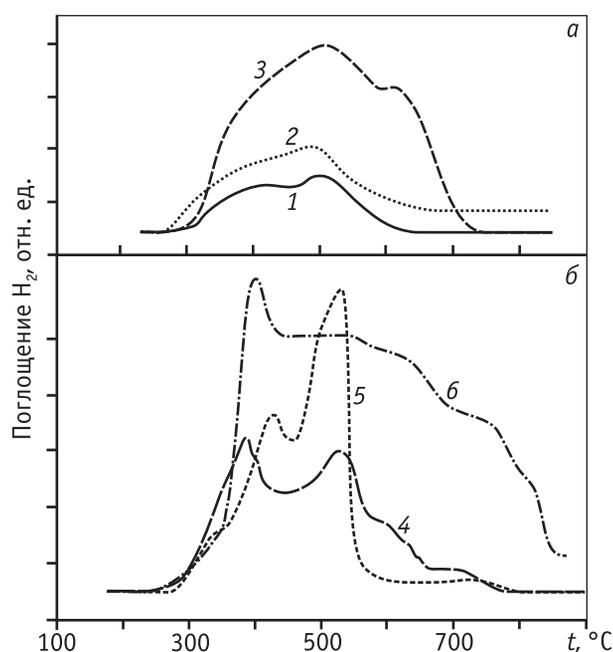
Результаты исследования монолитных катализаторов в реакции глубокого окисления метана (см. табл. 2) свидетельствуют о том, что их активность зависит от способа приготовления, природы активного компонента, вторичного и блочного носителей. Так, катализатор, приготовленный по методу II, проявил значительную активность в исследуемой реакции: температуры достижения 10, 80 и 100 %-ной конверсии метана составили 425, 635 и 650 °С соответственно. Однако данный метод приготовления не обеспечивает требуемую адгезию алюмомарганцевой композиции к блоку из кордиерита. Недостаточная прочность оксидного покрытия приводит к его уносу и в результате к дезактивации катализатора в процессе эксплуатации. В течение трех последовательных циклов работы катализатора в реакции глубокого окисления метана (с нагреванием образцов до 800 °С) наблюдалось снижение конверсии метана на 7—10 %. Следует отметить, что катализаторы, приготовленные методом I, стабильно работали в условиях реакции в течение семи циклов.

Среди образцов, приготовленных методом I, наиболее низкие температуры начала реакции (10 %-ной конверсия  $\text{CH}_4$ ) и достижение 90—100 %-ной конверсии метана наблюдались на алюмомарганцевом катализаторе, нанесенном на каолино-аэросил. Очевидно, развитая пористая структура матрицы из каолино-аэросила (объем пор —  $0,54 \text{ см}^3/\text{г}$ ) обеспечивает большую удельную площадь поверхности нанесенного оксида марганца и, следовательно, более высокую активность катализатора по сравнению с образцами на основе кордиерита (объем пор —  $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Это подтверждается результатами изучения окислительно-восстановительных свойств катализаторов методом ТПВВ (см. рисунок), в соответствии с которыми для алюмомарганцевого катализатора на основе каолино-аэросила наблюдается увеличение интенсивности поглощения водорода по сравнению с образцами, нанесенными на кордиерит, что может быть связано с ростом числа способных к восстановлению активных центров.

Использование в составе вторичного носителя диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ ) способству-

ет увеличению активности блочных катализаторов на основе кордиерита по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в роли вторичного покрытия (см. табл. 2). Это можно объяснить тем, что в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  индивидуальный носитель  $\text{ZrO}_2$  проявляет невысокую активность в реакции глубокого окисления метана благодаря подвижности решеточного кислорода в его структуре [12]. Так, профиль ТПВВ  $\text{ZrO}_2$  представлен высокотемпературной слабо интенсивной областью поглощения водорода ( $t_{\text{H}} = 580^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{max}} = 670^\circ\text{C}$ ). Вторичный ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и блочные (кордиерит, каолино-аэросил) носители не восстанавливаются в исследованном интервале температур (до  $900^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о высокой прочности связи металл — кислород и обуславливает отсутствие у них каталитической активности в исследуемых условиях.

По данным ТПВВ, для Mn-содержащих катализаторов, нанесенных на  $\text{ZrO}_2$ /кордиерит и ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ )/кордиерит, наблюдается смещение температур начала ( $t_{\text{H}}$ ) и максимумов ( $t_{\text{max}}$ ) восстановления в область более низких температур и увеличение интенсивности поглощения водорода по сравнению с катализатором на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит (см. рисунок и табл. 3). Увеличение количества относительно «слабо связанного» кислорода в катализаторах на основе диоксида циркония может быть обусловлено увеличением подвижности решеточного кислорода  $\text{ZrO}_2$  при допировании его оксидом марганца. Полученный результат согласуется с работой [18], в которой показано, что модифицирование  $\text{ZrO}_2$  ок-



Кривые ТПВВ образцов блочных катализаторов, сформированных на поверхности кордиерита (1, 2, 4) и каолино-аэросила (3, 5, 6): 1, 3 – Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ ); 4, 5 – Mn/ $\text{ZrO}_2$ ; 6 – Co/ $\text{ZrO}_2$

сидами переходных металлов, в частности Mn и Co, приводит к появлению дефектов в кристаллической структуре, усилению подвижности решеточного кислорода и в результате к увеличению каталитической активности цирконий-оксидной системы в исследуемой реакции.

В отличие от алюмомарганцевых катализаторов использование кордиерита в роли каркаса позволяет увеличить активность цирконий-марганцевых систем — снизить температуры достижения 10—80 %-ной конверсии метана (см. табл. 2). Профиль ТПВВ цирконий-марганцевого катализатора на основе каолино-аэросила характеризуется более высокими значениями  $t_{\text{H}}$  и  $t_{1\text{max}}$ ,  $t_{2\text{max}}$  по сравнению с образцом, нанесенным на матрицу из кордиерита (см. рисунок, б). Такое различие в способности к восстановлению можно объяснить несколькими факторами. На кривых ТПВВ цирконий-марганцевых катализаторов (на рисунке кривые 4, 5) присутствуют два максимума восстановления водородом: первый пик, очевидно, соответствует восстановлению  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , второй пик —  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{MnO}$ . В работе [17] для марганцевых катализаторов на основе глин, интеркалированных олигомерами циркония и алюминия, установлено, что с увеличением соотношения  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$  увеличивается также от-

Таблица 3

### Результаты исследования окислительно-восстановительных характеристик блочных катализаторов (метод I) методом ТПВВ

Образец	Температуры начала и максимумов восстановления водородом, °C		
	$t_{\text{H}}$	$t_{1\text{max}}$	$t_{2\text{max}}$
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит	304	500	
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ )/кордиерит	270	480	
Mn, PЗЭ, ЩЗЭ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /каолино-аэросил	255	500	
Mn/ $\text{ZrO}_2$ /кордиерит	240	385	525
Mn/ $\text{ZrO}_2$ / каолино-аэросил	280	430	533
Co/ $\text{ZrO}_2$ / каолино-аэросил	265	400	

ношение интенсивности второго максимума восстановления водородом к первому. Таким образом, более высокое содержание  $MnO_2$  в катализаторе на основе  $ZrO_2$ /кордиерит может обуславливать его большую активность по сравнению с образцом на основе  $ZrO_2$ /каолино-аэросил. Кроме того, на поверхности катализатора на основе каолино-аэросила, содержащего 7 мас.% Mn, может происходить формирование менее дисперсных частиц оксида марганца по сравнению с образцом, сформированным на кордиерите и содержащим 3 мас.% Mn. Полученный результат подтверждается данными РФА и согласуется с работами [12, 19], в которых наблюдали уменьшение дисперсности оксидов марганца, нанесенных на оксид алюминия, при увеличении содержания марганца в катализаторе от 1 до 8,4 мас.%.

Температура начала реакции для образца, содержащего оксид кобальта, на 70 °С ниже по сравнению с Mn-содержащим катализатором на основе  $ZrO_2$ /каолино-аэросил. Согласно данным ТПВВ Co-содержащий катализатор характеризуется большим количеством и подвижностью кислорода по сравнению с Mn-содержащим образцом. По-видимому, максимум на кривой ТПВВ Co-содержащего катализатора соответствует восстановлению  $Co_3O_4$  до CoO, восстановление CoO до металлического кобальта происходит в интервале температур 443–860 °С. Несмотря на то, что прочность связи металл — кислород в оксидах марганца выше, чем в оксидах кобальта, Mn-содержащие катализаторы перспективны для использования в высокотемпературных процессах благодаря большей термической устойчивости [12, 20].

## Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что нанесение каталитического покрытия и вторичного носителя путем последовательной пропитки блочной матрицы, в том числе в неравновесных условиях, обеспечивает достаточную адгезию алюмо- и цирконий-марганцевых композиций к материалу блока и в результате отсутствие уноса активных компонентов в процессе эксплуатации катализаторов. Это обуславливает стабильность блочных катализаторов в реакции глубокого окисления метана: уменьшения активности не наблюдалось в течение семи циклов работы (с нагреванием до 800 °С).

Использование оксида кобальта в роли активного компонента блочного катализатора позволяет сни-

зить температуру достижения 10–80 %-ной конверсии метана по сравнению с Mn-содержащим за счет уменьшения прочности связи металл — кислород и увеличения количества подвижного кислорода. Диоксид циркония в составе вторичного носителя ( $ZrO_2$ /кордиерит,  $(Al_2O_3-ZrO_2)$ /кордиерит) способствует повышению активности Mn-содержащих катализаторов, что обусловлено большим количеством и подвижностью кислорода в них по сравнению с образцом на основе  $Al_2O_3$ /кордиерит. Более развитая пористая структура матрицы из каолино-аэросила обеспечивает более высокую активность алюмомарганцевого катализатора, сформированного на его поверхности по сравнению с кордиеритом.

Таким образом, разработанные катализаторы, содержащие оксиды 3d-металлов (Mn, Co), добавки оксидов РЗЭ (La) и ЩЗЭ (Ba, Sr) в пористых матрицах вторичных носителей ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , их бинарной композиции), сформированные на поверхности блоков сотовой структуры (кордиерит, каолино-аэросил), обеспечивают 80–100 %-ную конверсию метана в  $CO_2$  при температурах 650–750 °С в реакции глубокого окисления метана. Блочные катализаторы могут быть рекомендованы для использования в системах каталитической очистки газов от примесей углеводородов (метана и гомологов  $C_2-C_4$ ) и для сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах.

*Авторы выражают благодарность Г.Р. Космамбетовой за полезное обсуждение результатов работы.*

## Литература

1. Фаррауто Р.Д., Хек Р.М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 646.
2. Пат. 2056938 РФ. Катализатор для глубокого окисления органических соединений / Г.Г. Гладун, Д.А. Касымбекова, Л.А. Соколова, Г.Р. Космамбетова, Н.М. Попова, Л.П. Карачевцева, опубл. 27.03.1996.
3. Садыков В.А., Павлова С.Н., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Тихов С.Ф., Кузнецова Т.Г. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 243.
4. Barbato P.S., Landi G., Pirone R., Russo G., Scarpa A. // Catalysis Today. 2009. Vol. 147. P. S271.
5. Arendt E., Maione A., Klisinska A., Sanz O., Montes M., Suarez S., Blanco J., Ruiz P. // Appl. Catalysis A: General. 2008. Vol. 339. P. 1.
6. Менон П.Г., Цвинкельс М.Ф., Иохансон Е.М., Ярес С.Г. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 670.

7. Patent 5750458 US. Combustion catalysts containing binary oxides / T. Chou, T. Kennelly, R.J. Farrauto, 12.05.1998.
8. Patent 5248251 US. Graded palladium-containing partial combustion catalyst and a process for using it / R.A. Dalla Betta, K. Tsurumi, T. Shoji, 28.09.1993.
9. Soisuwan P., Praserttham P., Chambers D.C., Trimm D.L. // Catalysis Lett. 2005. Vol. 103. P. 63.
10. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2003. Т. 39. № 1. С. 50.
11. Пат. 65892 UA. Способ приготовления катализатора глубокого окисления метана / Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцерова, С.Н. Орлик, опубл. 15.04.2004.
12. Канцерова М.Р., Орлик С.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С. 438.
13. Taichi Sato // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 88. P. 69.
14. Мороз Э.М. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1764.
15. Иванова А.С. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1799.
16. Мороз Э.М. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 315.
17. Candia L.M., Vicente M.A., Gil A. // Appl. Catalysis A: General. 2000. Vol. 196. P. 281.
18. Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G. // Appl. Catalysis A: General. 2002. Vol. 227. P. 29.
19. Kapteijn F., Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. // J. Catalysis. 1994. Vol. 150. P. 94.
20. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Ушаков В.А., Кузнецов В.В., Овсянникова И.А. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 879.

УДК 541.128

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ПИНЕНА

© 2014 г. А.Ю. Сидоренко,  
Г.М. Сеньков, В.Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск

### Введение

Известно [1], что природные алюмосиликаты, к которым относятся глины, являются эффективными катализаторами в ряде процессов химической техно-

логии. Однако, проявляя при этом высокую селективность по целевым продуктам, они, как правило, обладают низкой каталитической активностью [1, 2].

Наиболее распространенным способом модификации глин, позволяющим изменять их кислотность, состав, структуру и как следствие каталитические свойства, является катионный обмен, проводимый в растворах минеральных кислот [1–9] (с образованием Н-формы алюмосиликата) либо солей металлов [1–3, 10–13]. Отмечается [9, 11, 14], что условия обработки оказывают значительное влияние на каталитическую активность глин.

*Сидоренко А.Ю.* – мл. науч. сотрудник лаборатории лесохимических композиционных материалов Института химии новых материалов НАН Беларуси. Тел.: (017) 237-68-48. E-mail: camphene@gmail.com, mixa@ichnm.basnet.by

*Сеньков Г.М.* – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

*Агабеков В.Е.* – академик НАН Беларуси, д-р хим. наук, проф., директор Института химии новых материалов НАН Беларуси. Тел.: (017) 263-19-23. E-mail: mixa@ichnm.basnet.by