

УДК 544.47

## ПОДБОР МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ДОЖИГАНИЯ МЕТАНА К ВОДЯНЫМ ПАРАМ

© 2011 г. **М.А. Машковцев**<sup>1</sup>,  
**А.К. Худорожков**<sup>2,3</sup>,  
**И.Э. Бекк**<sup>2,3</sup>, **А.В. Порсин**<sup>2</sup>,  
**И.П. Просвирин**<sup>2</sup>,  
**В.Н. Рычков**<sup>1</sup>, **В.И. Бухтияров**<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

### Введение

Во всем мире растет интерес к природному газу, как к автомобильному топливу [1–3]. Для России с крупнейшими запасами природного газа перевод хотя бы части автомобильного транспорта на «голубое топливо» особенно актуален и своевременен. Работающие на природном газе автомобильные двигатели наиболее экологичны по сравнению с традиционными бензиновыми и дизельными, поскольку обеспечивают наиболее низкую эмиссию углекислого газа и сажи. Особо привлекательна возможность

работы таких двигателей в условиях большого избытка воздуха, что обеспечивает высокую эффективность и более низкие температуры сжигания топлива, за счет чего снижается эмиссия CO и NO<sub>x</sub>.

Тем не менее, в выхлопных газах остается не полностью сгоревший метан — основной компонент природного газа, наименее реакционно-способный и наиболее трудно окисляемый из всех углеводородов. Несмотря на сравнительную химическую инертность, метан относится к «парниковым» газам [4]; при том же уровне эмиссии «парниковый» эффект CH<sub>4</sub> на порядок выше, чем у CO<sub>2</sub>, что связано с отсутствием естественных консументов метана в природе и длительным временем жизни CH<sub>4</sub> в атмосфере. Поэтому выбросы метана в атмосферу ограничиваются законодательно. Каталитическое окисление CH<sub>4</sub> — наиболее эффективный способ снижения его выбросов и обеспечения требований по содержанию метана в отработанных газах.

Для окисления CH<sub>4</sub> используют катализаторы на основе благородных металлов и металл-оксидные системы, однако последние активны при  $t \gg 500$  °C [5–11]. Только Pd-катализаторы способны обеспечить высокую активность при низкотемпературном (< 500 °C) окислении метана [1–6, 12], однако они легко дезактивируются и очень чувствительны к содержанию водяных паров в реакционной среде. Проблема дезактивации катализаторов в присутствии воды — продукта окисления метана на катализаторе, всегда присутствующей в избытке в отработанных газах, наиболее сложна. Поэтому ее решение — необходимое условие использования Pd-

**Машковцев М.А.** – аспирант Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Тел.: (912) 036-12-35. E-mail: maxfff@yandex.ru.

**Худорожков А.К.** – лаборант-исследователь лаборатории исследования поверхности Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, студент Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-94-60. E-mail: hak@catalysis.ru.

**Бекк И.Э.** – мл. науч. сотрудник лаборатории исследования поверхности того же института, вед. инженер Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-94-60. E-mail: beck@catalysis.ru.

**Порсин А.В.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории многофазных процессов того же института. Тел.: (383) 326-95-35. E-mail: avp@catalysis.ru.

**Просвирин И.П.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории исследования поверхности того же института. Тел.: (383) 326-97-74. E-mail: prosvirin@catalysis.ru.

**Рычков В.Н.** – докт. хим. наук, директор физико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Тел.: (343) 375-41-54. E-mail: rych@dpt.ustu.ru.

**Бухтияров В.И.** – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией исследования поверхности Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, зав. кафедрой катализа и адсорбции факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 330-67-71. E-mail: vib@catalysis.ru.

катализаторов в нейтрализаторах газовых автомобильных двигателей [1–3, 13]. Основные гипотезы механизма дезактивации Pd-катализаторов основаны на превращении под действием воды активного в окислении метана PdO в малоактивный поверхностный гидроксид, стабильность которого снижается с повышением температуры, поэтому ингибирующее влияние воды наиболее сильно проявляется при  $t < 450$  °C [14]. Удаление воды из поверхностных O–H-групп с регенерацией активной фазы PdO — лимитирующая стадия реакции в низкотемпературной области, что подтверждается экспериментально определенным порядком реакции по воде, близким к –1 [15]. При более высоких температурах (> 500 °C) лимитирующей стадией реакции становится разрыв C–H-связи в молекуле метана, а порядок по воде становится нулевым [16].

Один из способов повышения активности нанесенных Pd-катализаторов и/или устойчивости к дезактивации под действием водяных паров — замена их биметаллическими каталитическими системами PdO–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M — Cu, Mn, Cr, Ni, Co, Ce, Fe) [17–21]. Противоречивые сведения затрудняют выбор подходящего оксидного промотора. Например, в [17] показано, что введение оксидов Ni, Co, Ce, Fe приводит к увеличению активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, тогда как добавки оксидов Cu, Mn или Cr действуют негативно. Однако в [18, 20] утверждается, что модифицирование Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами Mn (до 18 мас.%) приводит к увеличению активности Pd-катализаторов и повышает их устойчивость к дезактивации, а в [19] отмечено некоторое снижение активности Pd-катализаторов при введении Co или Ni. По-видимому, влияние второго компонента на активность Pd-катализатора зависит от способа его введения при получении катализатора, определяющего фазовый состав и дисперсность катализатора, степень взаимодействия его компонентов [21], а также от температурного диапазона реакции [17].

Кроме того, в большинстве работ [17–20] активность катализаторов исследуется без добавления водяных паров в исходные метано-воздушные смеси, что принципиально отличается от условий использования таких катализаторов. Присутствие водяных паров в газовом потоке может значительно изменять ранжирование катализаторов. Например, добавки Co снижают активность Pd-катализатора в окислении CH<sub>4</sub> при отсутствии водяных паров, тогда как при их наличии снижения активности не наблюдается [21]. Более выраженный эффект в

присутствии водяных паров наблюдается в случае катализаторов Pd–NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, температура зажигания на которых (372 °C) выше, чем на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях сухой исходной газовой смеси (345 °C), но уже при добавлении 1 % водяных паров становится более низкой (372 и 400 °C соответственно), причем с увеличением влажности исходной смеси разность температур зажигания возрастает [22]. В [12] ставится под сомнение корректность кинетических данных, полученных в проточных реакторах с использованием сухих метан-кислородных смесей, поскольку сильная дезактивация катализатора образующейся в реакции водой приводит к недифференциальному режиму.

Одной из возможных причин уменьшения ингибирующего действия водяных паров можно считать способность некоторых оксидных промоторов ускорять десорбцию воды с поверхности PdO. Эта гипотеза частично подтверждается кинетическими исследованиями [22], в ходе которых было обнаружено влияние добавленного оксида на энтальпию десорбции воды с поверхности контактирующего с ним оксида палладия; в частности, было показано позитивное влияние на этот процесс оксидов никеля и олова.

Особый интерес представляют сравнительные испытания катализаторов низкотемпературного окисления метана в условиях, моделирующих работу каталитических нейтрализаторов, главное из которых — присутствие 10–15 % водяных паров в газовой смеси на входе в ячеистый блочный катализатор. В данной работе для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожигания CH<sub>4</sub> к парам H<sub>2</sub>O в их состав введено до 10% модифицирующих оксидных добавок. Была приготовлена и исследована серия нанесенных на кордиеритовые блоки бинарных катализаторов PdO–M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M — Co, Cu, Fe, Ni, Mn и Sn). Тестирование проводилось в окислительных условиях, моделирующих реальный процесс дожигания CH<sub>4</sub> в нейтрализаторах автомобильных двигателей, работающих на природном газе. Влияние промотора на активность Pd-катализаторов полного окисления CH<sub>4</sub> в присутствии и в отсутствие водяных паров в исходной газовой смеси, сопоставлено с изменением физико-химических характеристик нанесенного PdO, в том числе размеров частиц и температуры разложения PdO, энергии связи электронов Pd 3d-уровня и поверхностной концентрации палладия в образцах катализаторов.

## Экспериментальная часть. Приготовление катализаторов

В качестве носителя для Pd-катализаторов использовали порошок  $Al_2O_3$ , модифицированный 3 %  $ZrO_2$ , фирмы SASOL («Puralox SCFa-200/Zr3», удельная поверхность  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Активный компонент наносили на предварительно модифицированный оксидным промотором носитель. Содержание промотирующих оксидов составляло около 10 мас.%, палладия во всех образцах — около 2 мас.%. Перечень приготовленных образцов, их состав и характеристики приведены в таблице.

$NiO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  и  $MnO_2$  (образцы II, III, V и

IX, соответственно) вводили влажной пропиткой  $Al_2O_3$  водными растворами нитратов соответствующих металлов в течение 1 ч, избыток растворителя отгоняли на ротационном испарителе в вакууме водоструйного насоса.  $SnO_2$  (образец IV) вводили пропиткой носителя по влагоемкости раствором ацетата  $Sn(II)$  в ледяной уксусной кислоте. После пропитки модифицированные носители сушили 6 ч при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем прокаливали 2 ч при 300 (образцы II, III), 400 (V, IX) или  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (IV). Магнетит  $Fe_3O_4$  осаждали водным раствором аммиака из стехиометрической смеси солей  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , затем полученную суспензию наносили на оксид алюминия, маточный раствор декантировали, а образец VI сушили при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Фазовый состав и физико-химические характеристики свежих образцов Pd-катализаторов

Образец	Содержание промотора (в пересчете на оксид), мас.%	РФА			РФЭС				ДТА-ДТГ Температура разложения $PdO$ , $^\circ\text{C}$
		Фаза промотора $M_xO_y$	Размер кристаллитов, нм		Энергия связи электронов, эВ		Зарядовое состояние промотора	Атомное отношение $[Pd]/[Al]$ <sup>*6</sup>	
			промотора $M_xO_y$	$PdO$	$Pd3d_{5/2}$	промотора (уровень)			
I	—	—	—	3,7	336,2	—	—	0,003	880,0
II	10,5	$NiO$ <sup>*1</sup>	3,7	3,4	336,5	856,2 ( $Ni$ , 2p)	$Ni^{2+}$	0,004	886,9
III	9,6	$Co_3O_4$ <sup>*2</sup>	11,2	4,0	336,6	780,4 ( $Co$ , 2p)	$Co^{2+}+Co^{3+}$	0,001	892,7
IV	9,1	$SnO_2$	6,5	2,8	336,6	486,6 ( $Sn$ , 3d)	$Sn^{4+}$	0,012	893,3
V	10,3	$\alpha\text{-Fe}_2O_3$ <sup>*3</sup>	8,1	3,8	336,6	710,6 ( $Fe$ , 2p)	$Fe^{3+}$	0,032	902,3
VI	9,9	$\gamma\text{-Fe}_2O_3$ <sup>*3</sup>	7,1	4,6	336,3	710,3 ( $Fe$ , 2p)	$Fe^{3+}$	0,021	898,1
VII	8,9	$CuO$ <sup>*4</sup>	9,4	3,9	337,0	933,5 ( $Cu$ , 2p)	$Cu^{2+}$	0,017	960,0
VIII	9,4	$Cu_4O_3$ <sup>*4</sup>	4,2	4,2	337,2	933,1 ( $Cu$ , 2p)	$Cu^{1+}+Cu^{2+}$	0,002	931,1
IX	9,6	$MnO_2$ (осн.) <sup>*5</sup> + $Mn_2O_3$	13,1	3,8	336,2	642,0 ( $Mn$ , 2p)	$Mn^{4+}$	0,095	888,2
X	9,8	$Mn_3O_4$ <sup>*5</sup>	4,3	4,0	337,7	641,0 ( $Mn$ , 2p)	$Mn^{2+}+Mn^{3+}$	0,011	927,7

<sup>\*1</sup> О преобладании  $Ni^{2+}$  в образце дополнительно свидетельствует наличие интенсивного сателлита с энергией связи 862,2 эВ в РФЭ-спектре.

<sup>\*2</sup> Дополнительным свидетельством преобладания  $Co_3O_4$  в образце, а не кобальтовой шпинели  $CoAl_2O_4$ , служит наличие в РФЭ-спектре сателлита, сдвинутого на 7,5 эВ в сторону больших энергией связи от основной линии.

<sup>\*3</sup> Дополнительное свидетельство преобладания  $Fe_2O_3$  в образцах – наличие сателлита, сдвинутого на 8,5 эВ в сторону больших энергией связи от основной линии  $Fe2p$ , который должен отсутствовать в РФЭ-спектре  $Fe_3O_4$ .

<sup>\*4</sup> О преобладании  $Cu^{2+}$  в образце VII дополнительно свидетельствует наличие интенсивного сателлита с энергией связи 942 эВ, который должен отсутствовать в РФЭ-спектре соединений  $Cu^{1+}$ ; в спектре образца VIII этот сателлит значительно менее интенсивен при сравнимых амплитудах основного сигнала  $Cu2p$ .

<sup>\*5</sup> Дополнительным свидетельством преобладания  $MnO_2$  в образце IX являются эндотермические пики на кривой ДТА с одновременной потерей массы, соответствующие фазовым переходам  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$  ( $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$  ( $\sim 960 \text{ }^\circ\text{C}$ ), которые не проявляются на термограммах образца X, содержащего  $Mn_3O_4$ .

<sup>\*6</sup> По отношению интенсивностей линий  $Pd3d$  и  $Al2p$  в РФЭ-спектре с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности.

Фаза  $Mn_3O_4$  (образец X) была получена поверхностным самораспространяющимся термосинтезом [8] — пропиткой оксида алюминия раствором смеси нитрата  $Mn^{2+}$  и ацетилацетоната  $Mn^{3+}$  в мольном соотношении 1 : 1 с последующим иницированием беспламенного горения в ходе сушки при 120 °С. При нанесении  $CuO$  (образец VII) для уменьшения размеров частиц оксидного промотора был также использован термосинтез, а в качестве предшественников — эквимольная смесь  $Cu(NO_3)_2$  и  $Cu(CH_3COO)_2$ . Затем образцы VII и X были прокалены 2 ч при 400 °С. При приготовлении образца VIII, на поверхности носителя изначально формировали фазу  $Cu_2O$ . Для этого пропитанный нитратом меди носитель сушили при 200 °С, в результате чего получали нанесенный основной нитрат меди  $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ , водную суспензию которого восстанавливали стехиометрическим количеством гидразин-гидрата с последующим нанесением палладия без промежуточной сушки.

Палладий на оксид алюминия (образец сравнения I) или на образцы модифицированного оксидными промоторами носителя (II–X) наносили влажной пропиткой с использованием водного раствора нитрата палладия. Полученные суспензии диспергировали в шаровой мельнице, после чего наносили в дозированном количестве на ячеистые кордиеритовые сердечники сотовой структуры, которые далее высушивали при 120 °С и затем прокаливали 2 ч в токе горячего воздуха при 550 °С. Геометрические характеристики сердечника: плотность ячеек 62 на 1 см<sup>2</sup>, толщина стенки 174 мкм, длина 76 мм, диаметр 25 мм. Общее количество нанесенного на сердечник порошкового катализатора около 3,1 г. Конечная концентрация Pd в блочном катализаторе 0,004 мас.% или 1,4 г/л.

## Методы исследования катализаторов

Элементный анализ катализаторов проводили атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300DV.

Рентгеновский фазовый анализ прокаленных образцов выполняли на универсальном порошковом рентгеновском дифрактометре Ultima IV с медным катодом на излучении  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Идентифицировали фазы по демонстрационной рентгеновской базе ICSD. Размер кристаллитов определяли по уширению дифракционных пиков методом Шеррера.

Температуру разложения Pd-предшественника, оксида палладия и фазовых превращений оксидного промотора в образцах определяли на приборе Mettler TGA/SDTA851 по данным ДТА-ТГА. Анализ вели при нагреве образца на воздухе от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве эталонного образца использовали  $\alpha\text{-Al}_2O_3$ .

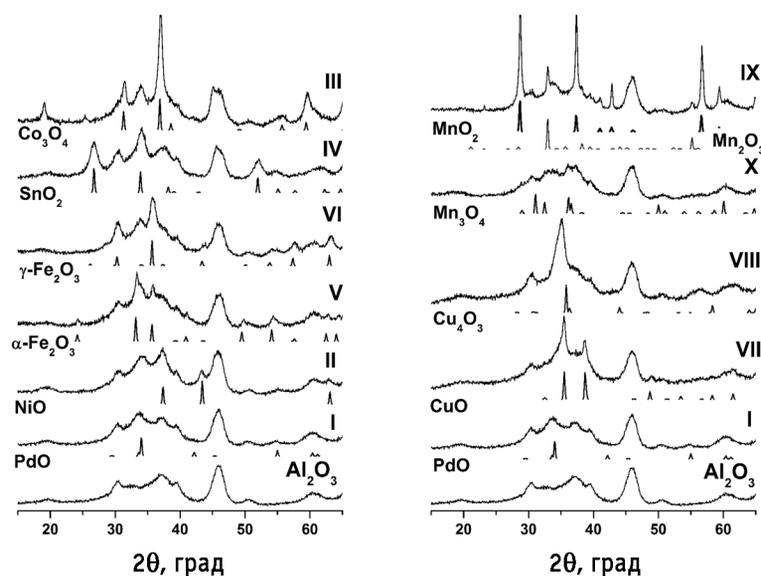
Поверхностное содержание и зарядовое состояние палладия и металла-промотора в образцах определяли РФЭС. Спектры снимали на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с полусферическим анализатором Phoibos-150 MCD-9 (излучение  $AlK_\alpha$ ,  $h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$ ). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней  $Au4f_{7/2}$  (84,0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932,7 эВ).

Тестирование каталитической активности проводили на газоаналитическом стенде с использованием газовой смеси, содержащей, об. %: 4  $O_2$ , 0,1  $CH_4$ , 0,05  $CO$ , 0,1  $NO_x$ , 10  $CO_2$ , 12  $H_2O$ , ост.  $N_2$ . Объемная скорость потока — около 70000 ч<sup>-1</sup>. Тестируемая газовая смесь моделировала состав отработанных газов двигателей автомобилей, работающих на природном газе в избытке воздуха. Для выявления ингибирующего действия воды проводили сравнительные испытания в отсутствие водяных паров в исходной газовой смеси. Нагревали газовую смесь со скоростью 10 °С/мин инфракрасным излучением перед подачей в реактор, в который был помещен образец блочного катализатора. При сравнительном анализе кривых зажигания использовали среднюю температуру между температурами газовой смеси на входе в блочный катализатор и на выходе из него. Каталитическую активность катализаторов оценивали по температуре 50 %-ной конверсии метана ( $t_{50}$ ).

## Результаты и обсуждение

Фазовый и химический состав прокаленных образцов катализаторов приведен в таблице. Основные задачи в ходе приготовления катализаторов: получение образцов модифицированных носителей с монофазными частицами оксидного промотора средней дисперсности и обеспечение непосредственного контакта его с активным компонентом.

Для большинства образцов по дифрактограммам (рис. 1) можно легко выделить дифракционные пики тетрагонального оксида палладия (палладинита) и индивидуальной целевой фазы оксидного промо-



**Рис. 1.** Дифрактограммы монометаллического I и биметаллических II–X образцов катализаторов. Дифрактограмма чистого носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведена для сравнения. Ниже каждой опытной дифрактограммы показано положение основных рефлексов чистой фазы оксидного промотора или оксида палладия по данным ICSD

тора, которая представлена бунзенитом  $\text{NiO}$  (образец II), кобальтовой шпинелью  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (III), касситеритом  $\text{SnO}_2$  (IV), гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (V), маггемитом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (VI), теноритом  $\text{CuO}$  (VII) и гаусманнитом  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (X). Только в образце IX основная фаза оксидного промотора — пиролюзит  $\text{MnO}_2$  содержит примесь второй фазы — биксбиита  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (< 15 %). В образце VIII по набору дифракционных пиков, не соответствующих ни одному из описанных индивидуальных оксидов палладия или меди, а расположенных между линиями палладинита  $\text{PdO}$  и парамеллаконита  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , можно предполагать формирование смешаннооксидной  $\text{Pd-Cu}$ -фазы с тетрагональной решеткой.

Средние размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов активного компонента и оксидного промотора в катализаторах (см. таблицу), вычислены по методу Шеррера. Видно, что для большинства образцов оксидный компонент хорошо окристаллизован и представлен частицами индивидуальной фазы со средним размером 6–9 нм, наибольший размер кристаллитов оксидного промотора (13 нм) характерен для образца IX, а наименьший (около 4 нм) — для образцов II, VIII и X. Размер кристаллитов активного компонента — оксида палладия — для всех образцов примерно одинаков (3–5 нм), соответственно можно ожидать, что доступные для реакции поверхности  $\text{PdO}$  сравнимы, т.е.

разные каталитические активности обусловлены не изменениями дисперсности.

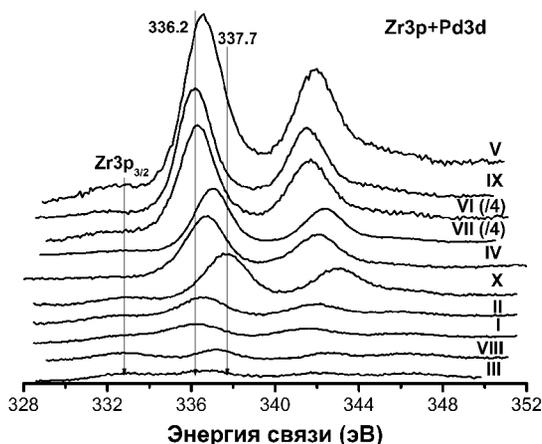
Одним из критериев оценки взаимодействия активного компонента  $\text{PdO}$  и оксидного промотора может служить изменение температуры фазового перехода  $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$  в биметаллических образцах II–X по сравнению с монометаллическим I. Предварительно был изучен процесс формирования  $\text{PdO}$  при термическом разложении высушенных образцов катализаторов на воздухе, который идет в две стадии — при  $\sim 250^\circ\text{C}$  ( $-\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\sim 350^\circ\text{C}$  ( $-2\text{NO}_2$ ,  $-\text{O}_2$ ). Разложение свежеформированного  $\text{PdO}$  в широком температурном интервале — от 800 до 950  $^\circ\text{C}$ , свидетельствует о множественном образовании форм активного компонента. При нанесении палладиевого предшественника на недосформированный оксидный промотор  $\text{PdO}$  образуется в одну стадию одновременно с формированием фазы промотирующего оксида. По

данным ТГА (см. таблицу), термическое разложение  $\text{PdO}$  в предварительно прокаленных образцах катализаторов идет в более узком диапазоне температур с четко выраженной  $t_p$  — температурой разложения (880–960  $^\circ\text{C}$  в зависимости от состава образца). Эти температуры значительно выше рабочих температур нейтрализатора, поэтому  $t_p$  будем рассматривать только как показатель степени взаимодействия  $\text{PdO}$  с оксидным промотором.

Наименьшая температура разложения  $\text{PdO}$  наблюдается для монометаллического образца I. Во всех случаях при введении оксидных промоторов  $t_p$  ( $\text{PdO}$ ) несколько увеличивается, минимально (на 7–8  $^\circ\text{C}$ ) — для образцов II и IX, промотированных  $\text{NiO}$  или  $\text{MnO}_2$ , максимально (на 48–80  $^\circ\text{C}$ ) — для образцов VII, VIII и X, промотированных оксидами меди или  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

По данным РФЭС, влияние оксидного промотора проявляется и в изменении энергии связи электронов  $\text{PdO}$  по сравнению с монометаллическим образцом I. Энергия связи электронов  $\text{Pd}3d$ -уровня во всех исследованных образцах близка к энергии связи индивидуального  $\text{PdO}$ , равной 336,7 эВ, что свидетельствует о зарядовом состоянии  $\text{Pd}^{2+}$  (рис. 2, см. таблицу). Энергия связи  $\text{Pd}3d$ -уровня в образце I немного ниже (336,2 эВ) по сравнению с массивным  $\text{PdO}$ , по-видимому, за счет взаимодействия с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Сдвиг энергии связи  $\text{Pd}3d$ -электронов в область



**Рис. 2.** РФЭ-спектры региона Pd3d исследованных монометаллического I и биметаллических II–X образцов Pd-катализаторов. Спектры были нормированы по интенсивности сигнала Al2p в образце

больших энергий при введении оксидного промотора по сравнению с энергией связи в образце I согласуется с возрастанием температуры разложения PdO. Наибольшее увеличение энергии связи (337,7 эВ) наблюдается для образца X, промотированного  $Mn_3O_4$ , значительно возрастает энергия связи Pd3d-уровня и для обоих образцов VII и VIII, промотированных оксидами меди.

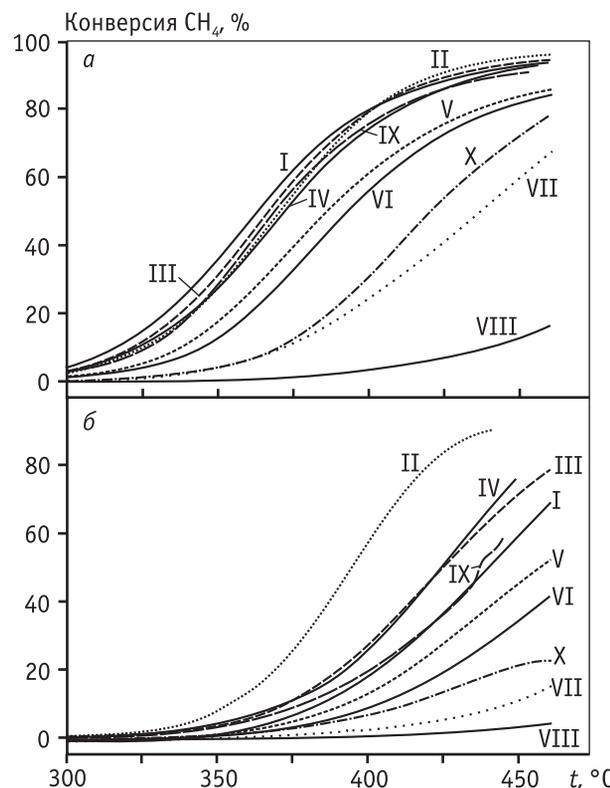
Сравнительный анализ РФЭ-спектров образцов I–X (см. рис. 2 и таблицу) показывает значительно разное обогащение поверхности частиц алюмооксидного носителя оксидом палладия (увеличение атомного соотношения поверхностного [Pd]/[Al]) в зависимости от природы оксидного промотора при одинаковом процентном содержании Pd в катализаторах. С учетом этого исследованные катализаторы можно разделить на две группы: (1) образцы II, III и VIII, для которых атомные отношения поверхностного [Pd]/[Al] мало отличаются от образца сравнения I, и (2) все остальные, для которых это отношение многократно возрастает (до нескольких десятков раз, как, например, для образцов V и IX).

На рис. 3 представлены зависимости конверсии метана от средней температуры каталитического блока (кривые зажигания) в отсутствие водяных паров в исходной газовой смеси (а) и при добавлении в нее 12 об.% воды (б). Введение в состав катализатора оксидных промоторов при отсутствии водяных паров в исходном газе оказывает, скорее, негативное влияние на низкотемпературную активность Pd-катализаторов в окислении  $CH_4$ ; при этом дезактивация мало выражена для образцов II, III, IV и IX,

промотированных NiO,  $Co_3O_4$ ,  $SnO_2$  и  $MnO_2$  (рост  $t_{50}$  на  $3\pm 8$  °C). Введение оксидов железа (образцы V и VI) приводит к увеличению  $t_{50}$  уже на 20–30 °C,  $Mn_3O_4$  (образец X) — на 57 °C, а оксидов меди (образцы VII и VIII) — на 70–100 °C.

В присутствии водяных паров в исходной газовой смеси значительно снижается активность всех образцов Pd-катализаторов (см. рис. 3, б), при этом для монометаллического образца I величина  $t_{50}$  возрастает на  $\Delta t_{50} = 76$  °C. Такое снижение активности типично для окисления метана на катализаторе PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при добавлении водяных паров и согласуется с данными [1–3].

Однако в этих, более близких к реальным, условиях функционирования автомобильных нейтрализаторов, позитивное влияние некоторых оксидных промоторов становится весьма наглядным. Активность катализаторов III и IV, промотированных оксидами кобальта или олова, уже заметно выше активности непромотированного образца I ( $t_{50}$  ниже на 15 °C), не говоря уже о модифицированном оксидом никеля образце II, снижение температуры зажигания на котором достигает 45 °C. Если же в качестве критерия устойчивости к парам воды рас-



**Рис. 3.** Кривые зажигания метана на образцах I–X без (а) или в присутствии 12 об.% (б) водяных паров в исходной газовой смеси

смагивать увеличение температуры зажигания при добавлении паров  $\text{H}_2\text{O}$  для одного и того же образца катализатора ( $\Delta t_{50}$ ), то можно говорить о позитивном влиянии не только оксидов никеля ( $\Delta t_{50} = 24^\circ\text{C}$ ), олова ( $\Delta t_{50} = 52^\circ\text{C}$ ) и кобальта ( $\Delta t_{50} = 58^\circ\text{C}$ ), но также  $\text{MnO}_2$  ( $\Delta t_{50} = 69^\circ\text{C}$ ) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\Delta t_{50} = 71^\circ\text{C}$ ).

В работе выявлено несколько критериев качественной оценки существования непосредственного контакта компонентов в бинарном катализаторе через их взаимовлияние:

- изменение температуры разложения нанесенного PdO по сравнению с монометаллическим образцом I (в той или иной степени увеличение  $t_p$  характерно для всех биметаллических катализаторов, особенно для образцов VII, VIII и X);

- изменение температуры фазовых переходов оксидного промотора (наблюдается для образца IX, составляет  $40^\circ\text{C}$ );

- изменение энергии связи электронов Pd3d-уровня;

- изменение поверхностного содержания Pd (30-кратное обогащение поверхности палладия для образца IX, 6–10-кратное — для образцов VII, VI и V);

- сдвиг пиков в дифрактограммах биметаллических образцов по сравнению с монометаллическими аналогами (ярко выражен для образца VIII, свидетельствуя об образовании новой смешанно-оксидной фазы, в меньшей степени наблюдается для ряда других образцов вследствие некоторого изменения параметров кристаллической решетки);

- изменение ширины дифракционных пиков вследствие изменения размеров нанесенных частиц PdO или оксидного промотора в бинарных образцах;

- стабилизация зарядового состояния (например,  $\text{Cu}^+$  в образце VIII) или фазы оксидного промотора (маггемит в образце VI) в присутствии Pd по сравнению с образцами, не содержащими Pd.

Поскольку для каждого образца хотя бы одна из характеристик, сведенных в таблицу, удовлетворяет какому-либо из указанных критериев, можно заключить, что непосредственный контакт между компонентами катализатора достигается для каждого образца. Однако промоторы в разной степени влияют на свойства нанесенного оксида палладия, что, по-видимому, и отражается в изменении каталитической активности при окислении метана и чувствительности образцов к отравлению водой.

Очевидно, что образование новой смешанной фазы на примере образца VIII крайне негативно сказывается на активности Pd в окислении  $\text{CH}_4$ , что

проявляется при тестировании этого образца как в безводных условиях, так и при добавлении водяных паров. Характерные для этого образца высокая температура разложения PdO и повышенная энергия связи электронов Pd3d-уровня, свидетельствующие об очень сильном влиянии второго компонента, не уникальны. Подобные эффекты возникают и при допировании Pd-катализаторов CuO (образец VII) или  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (образец X), которые также отличаются очень низкой активностью при обоих режимах тестирования. В наименее активных образцах катализаторов (VIII, VII, X и VI) модифицирующая добавка перед нанесением Pd входила в состав недостаточно стабильной ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или полученной термосинтезом высокодефектной ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) фазы, что могло предопределить сильное взаимодействие между формирующимся PdO и оксидным промотором. Дополнительным аргументом в пользу этой гипотезы может служить значительно более низкая активность Pd—Sn-катализаторов, приготовленных нанесением Pd на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированный Sn(II), а также Pd—Co или Pd—Fe-катализаторов, приготовленных термосинтезом (данные не приведены).

Оба образца, промотированные оксидами железа, (V и VI) проявляют низкотемпературную активность в окислении метана, однако она все еще заметно ниже активности монометаллического образца I. Поскольку принципиальное отличие этих образцов — обогащенность поверхности палладием, можно предположить, что этот фактор также негативно влияет на каталитическую активность, возможно, вследствие увеличения доли палладия, доступного для отравления водой. Предположение подтверждается тем, что среди исследованных образцов низкая активность в окислении метана в присутствии воды (см. рис. 3, б) наблюдается у катализаторов V—VII и IX, обладающих более высокой поверхностной концентрацией Pd (см. таблицу) по сравнению с наиболее активными образцами I, II и III.

При анализе характеристик нанесенного оксида палладия в наиболее устойчивых к ингибирующему действию воды образцах катализаторов II—IV с NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SnO}_2$  в качестве промоторов привлекает внимание узкий диапазон энергий связи 3d-электронов Pd, наблюдающийся для этих образцов;  $E_{\text{CB}} = 336,5 \div 336,6$  эВ, очень близкий к  $E_{\text{CB}}$  индивидуального PdO (336,7 эВ). Отметим, что для образца сравнения I и схожего с ним по активности образца IX, модифицированного  $\text{MnO}_2$ , энергия связи несколько ниже — 336,2 эВ.

Из вышеизложенного следует, что наиболее высокая активность в близких к реальным условиям и самая высокая устойчивость к водяным парам промотированного оксидом никеля катализатора II — следствия одновременного соблюдения следующих условий: оптимального зарядового состояния палладия ( $E_{\text{св}} \text{Pd}3d = 336,5 \pm 0,1 \text{ эВ}$ ), высокой упорядоченности нанесенного оксида палладия (проявление даже малоинтенсивных дифракционных пиков и небольшое уменьшение параметра кристаллической решетки) при сравнительно небольшом размере его частиц и равномерном распределении активного компонента и промотора по объему частиц алюмооксидного носителя. Всем этим критериям в несколько меньшей степени удовлетворяют образцы III и IV, промотированные оксидами кобальта и олова, за исключением некоторого нарушения равномерности распределения палладия между поверхностью и объемом частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с монометаллическим аналогом I в сторону обогащения поверхности (образец IV) или обеднения ее (образец III). Эффект обогащения поверхности палладием еще более негативно сказывается на активности катализаторов V и, особенно, IX, промотированных оксидами железа и марганца, которые, согласно остальным двум критериям, должны проявлять достаточно высокую активность и устойчивость к действию водяных паров.

Эти выводы предварительны, поскольку не были учтены изменения, которые образцы претерпевают в ходе каталитического процесса. Даже в монометаллическом Pd-катализаторе может идти множество процессов, связанных с изменением состояния Pd и, в свою очередь, влияющих на каталитическую активность. В их числе изменения зарядового состояния палладия, размера и морфологии частиц активного компонента в достаточно жестких реакционных условиях под действием реагентов или продуктов реакции, взаимодействие с носителем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , миграция активного компонента по глубине активного слоя и др. В биметаллических катализаторах эта картина усложняется, дополнительно становится возможным изменение размера и морфологии частиц оксидного промотора, образование шпинелей, например,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [17, 19], усиление или ослабление взаимодействия между активным компонентом и промотором вплоть до образования новых смешанных или полного разделения бывших на поверхности фаз, диффундирование того или иного компонента в глубину слоя или выход на поверхность и т.д. Поэтому окончательное заключение о природе

влияния оксидного промотора в биметаллических образцах (позитивного или негативного) может быть сделано при повторном анализе образцов после «старения» в условиях реакции.

## Заключение

Для исследования влияния промоторов на устойчивость Pd-катализаторов низкотемпературного окисления метана к ингибирующему действию воды, являющейся продуктом реакции окисления метана на самом катализаторе и всегда присутствующей в избытке в выхлопных газах, были приготовлены и протестированы девять образцов, нанесенных на ячеистые кордиеритовые блоки катализаторов, промотированных оксидами Ni, Co, Sn, Fe, Mn и Cu. Результаты исследований показали, что введением определенных оксидных промоторов можно увеличить устойчивость Pd-катализаторов при значительном содержании водяных паров в исходной газовой смеси. Такими промоторами могут служить оксиды кобальта и олова, хотя наибольший положительный эффект достигается в случае NiO. В качестве критериев сохранения каталитической активности в присутствии водяных паров выделены высокая кристалличность нанесенного PdO и равномерное распределение его по поверхности модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при слабом взаимодействии с компонентами носителя, обеспечиваемом нанесением предшественника палладия на полностью сформированную фазу оксидного промотора, стабильную в области существующих в реакторе температур ( $< 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При оптимизации содержания и способа введения NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{SnO}_2$  в Pd-катализаторы возможно полностью исключить дезактивацию катализатора под действием водяных паров.

*Авторы благодарят за финансовую поддержку Федеральное агентство по образованию (госконтракт P252/23.07.2009) и Президиум РАН (проект 21.51).*

## Литература

1. Ciuparu D., Lyubovsky M. // *Catalysis Reviews. Science and Engineering*. 2002. Vol. 44. P. 593.
2. Choudhary T., Banerjee S., Choudhary V. // *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 234. P. 1.
3. Gelin P., Primet M. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. Vol. 39. P. 1.
4. Janbey A., Clark W., Noordally E. // *Chemosphere*. 2003. Vol. 52. P. 1041.

5. *Cullis C., Willatt B.* // Journal of Catalysis. 1983. Vol. 83. P. 267.
6. *Oh S., Mitchell P., Siewert R.* // Journal of Catalysis. 1991. Vol. 132. P. 287.
7. *Pakulska M., Grgicak M., Giorgi L.* // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 332. P. 124.
8. *Zavvalova U., Scholz P., Ondruschka B.* // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 323. P. 226.
9. *Aguila A., Gracia F., Cortes J.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2008. Vol. 77. P. 325.
10. *Hu J., Chu W., Shi L.* // Journal of Natural Gas Chemistry. 2008. Vol. 17. P. 159.
11. *Guerrero S., Araya P., Wolf E.* // Applied Catalysis A: General. 2006. Vol. 298. P. 243.
12. *Giezen J., Berg F., Kleinen J.* // Catalysis Today. 1999. Vol. 47. P. 287.
13. *Burch R., Loader P.* // Applied Catalysis B: Environmental. 1994. Vol. 5. P. 149.
14. *Burch R., Urbano F.J., Loader P.K.* // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 123. P. 173.
15. *Burch R., Crittle D.J., Hayes M.J.* // Catalysis Today. 1999. Vol. 47. P. 229.
16. *Ciuparu D., Pfefferle L.* // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 209. P. 415.
17. *Kucharczyk B., Tylus W.* // Catalysis Today. 2008. Vol. 137. P. 324.
18. *O'Shea V.A.P.* et al. // Catalysis Communications. 2007. Vol. 8. P. 1287.
19. *Persson K.* et al. // Journal of Catalysis. 2005. Vol. 231. P. 139.
20. *Requies J.* et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2008. Vol. 79. P. 122.
21. *Long E.* et al. // Journal of Natural Gas Chemistry. 2010. Vol. 19. P. 134.
22. *Kikuchi R., Maeda S.* // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 232. P. 23.

УДК 66.097.3

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ Ni-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2011 г. **А.В. Дульнев,**  
**А.В. Обысов**

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск

Каталитический паровой риформинг — основной процесс получения синтез-газа в крупнотоннажных производствах аммиака, метанола и продуктов органического синтеза. В промышленных условиях паровой риформинг ведут при 450—850 °С и 2,0—4,0 МПа на Ni-катализаторах в трубчатых печах с огневым обогревом [1—3].

Характеристики катализатора в значительной степени влияют на производительность и срок службы трубчатой печи — одного из наиболее дорогого

технологического оборудования в современных производствах аммиака и метанола. От производительности трубчатой печи во многом зависит производительность агрегата в целом. Ni-катализатор конверсии метана должен обладать рядом характеристик, основные из которых: высокая активность и стабильность, развитая геометрическая поверхность, низкое газодинамическое сопротивление, высокая механическая прочность и термостойкость [1—3]. Поскольку в настоящее время показатели активности единицы поверхности катализатора и стабильности активного компонента у всех ведущих производителей катализаторов риформинга практически на одном уровне, на первый план выходят вопросы оптимизации формы и размера гранул катализаторов.

**Дульнев А.В.** — канд. техн. наук, директор научной части.  
Тел.: (48762) 7-18-15. E-mail: avdulnev@yandex.ru.

**Обысов А.В.** — гл. специалист по новым технологиям.  
Тел.: (48762) 7-17-09.