

## **Mn-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

А.А. Гаврилова аспирант ФИЦ УУХ СО РАН

Научный руководитель: З.Р. Исмагилов член-корр.РАН, д.х.н., профессор  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УГЛЯ И УГЛЕХИМИИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ФИЦ УУХ СО РАН)  
г.Кемерово

Перспективным подходом для решения проблем сокращения выбросов предприятий является каталитическое обезвреживание газовых выбросов.

Известно, что в реакциях окисления углеводородов наиболее активны катализаторы, содержащие благородные металлы. Однако из-за высокой стоимости соединений металлов Pt-группы и склонности их к дезактивации при высоких температурах применение их ограничено. Более экономичной альтернативой благородным металлам являются оксиды переходных металлов и смешанные компоненты, содержащие благородные металлы и оксиды металлов [1].

Использование нетрадиционных методов синтеза в приготовлении катализаторов, в частности, метода «solution-combustion synthesis» («SCS») позволяет усовершенствовать каталитические свойства оксидных систем [2].

Метод «SCS» является одним из направлений самораспространяющегося высокотемпературного термосинтеза (СВС), и основан на экзотермической реакции, проходящей между смесью топливной добавки (глицин, мочевины, гидразина), предшественников активного компонента (нитраты металлов) и кислородом воздуха непосредственно на поверхности носителей различной природы и геометрической формы [3].

Достоинством данного метода синтеза являются быстрота и простота проведения синтеза в одну стадию, невысокие температуры синтеза, позволяющие избегать спекания активного компонента, образование неравновесных фаз и структурных дефектов [4]. Метод «SCS» широко используется для получения материалов применяемых в катализе, биотехнологиях, как топливные элементы и тд [5].

Цель данной работы – исследование морфологических, текстурных, структурных и окислительно-восстановительных свойств оксидных катализаторов блочного типа, синтезированных методом «solution-combustion» и традиционным методом пропитки носителя по влагоемкости.

Задачи работы:

1. Синтез двухкомпонентных оксидных систем блочного типа на основе оксидов Mn и оксидов РЗЭ (La и Ce) традиционным методом пропитки блоков сотовой структуры и методом «solution-combustion synthesis».

2. Исследование структурных, текстурных, морфологических и окислительно- восстановительных свойств носителя и оксидных систем комплексом физико-химических методов.

3. Исследование влияния химической природы, структуры активного компонента, и метода синтеза на каталитическую активность в реакции глубокого окисления бутана.

Оксидные системы были исследованы методом ДТА. Данные метода подтверждают, что экзотермическая реакция проходит в образцах, приготовленных методом «SCS» в области 150-320 0С.

Исследование текстурных свойств показало, что применение метода синтеза «solution-combustion» приводит к увеличению фракции мезапор и удельной поверхности (рис.1, таблица 1). В ходе экзотермической реакции между топливной добавкой (глицин), предшественниками активного компонента (нитраты металлов) и кислородом воздуха выделяется большое количество газов, вызывающих перестройку пористой структуры блочного носителя.

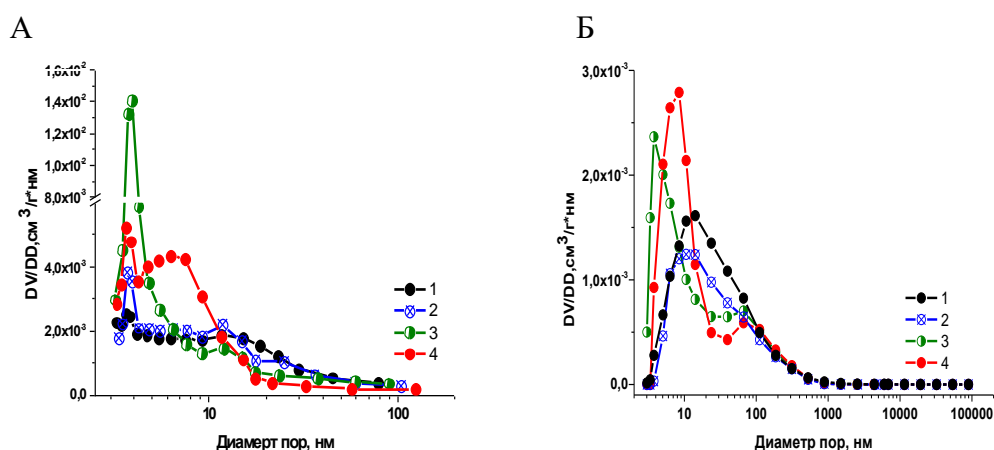


Рис.1. Текстуальные свойства носителя и оксидных систем, полученные методом БЭТ (А) и ртутной порометрией (Б) 1- носитель; 2-  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi}$ ; 3-  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi-gl}$ ; 4- $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi-5gl}$ .

Таблица 1. Физико-химические свойства оксидных систем

Оксидные системы, носитель	Содержание активного компонента, масс. %	$A_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
носитель		20.0
5масс.%( $\text{MnO}_x + \text{La}_2\text{O}_3$ )/AlSi традиционный метод	3.46% $\text{MnO}_2$ ; 1.61% $\text{La}_2\text{O}_3$	17.0
5масс.%( $\text{MnO}_x + \text{La}_2\text{O}_3$ )/AlSi-gl метод «SCS»	3.48% $\text{MnO}_2$ ; 1.64% $\text{La}_2\text{O}_3$	21.0

5мас.%(MnO <sub>x</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/AlSi-5gl метод «SCS»	3.33%MnO <sub>2</sub> ; 1.61%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0
--	---	------

По данным РФА установлено, что независимо от способа получения, дифракционные картины всех оксидных систем характеризуются только фазой носителя, другие окристаллизованные фазы не наблюдаются.

Особенности формирования структуры активных компонентов исследовали методом ПЭМ, ТПВ-Н<sub>2</sub> и дифференцирующего растворения (ДР).

Методом ПЭМ показано, что метод приготовления влияет на структурные и морфологические свойства оксидных систем. Использование метода «solution-combustion» позволяет получать более дисперсные и дискретные частицы активного компонента, по сравнению с традиционным методом приготовления. Согласно ПЭМБР, активный компонент Mn-La систем представляет собой соединение переменного состава Mn<sub>a</sub>La<sub>b</sub>Al<sub>c</sub>Si<sub>d</sub>O<sub>x</sub>, сформированное растворением соединений Mn и La в аморфной матрице носителя. Установлено, что использование метода «SCS» способствует стабилизации частиц активного компонента в приповерхностных слоях носителя. Структура Mn-Ce систем, полученных методом «SCS» представлена простыми оксидами церия, марганца и фазами взаимодействия оксидов марганца с носителем. Размер частиц активного компонента варьируется от 20 до 100 нм в зависимости от состава катализатора.

Методом ТПВ Н<sub>2</sub> установлено, что Mn-La системы, полученные методом «SCS» содержат высокодисперсные частицы MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с сильным взаимодействием с носителем или LaMnO<sub>3</sub> (рис.2). Содержание частиц MnO<sub>2</sub> снижено, вследствие их частичного восстановления до MnO в ходе реакции «SCS» по сравнению с катализатором, приготовленным традиционным методом.

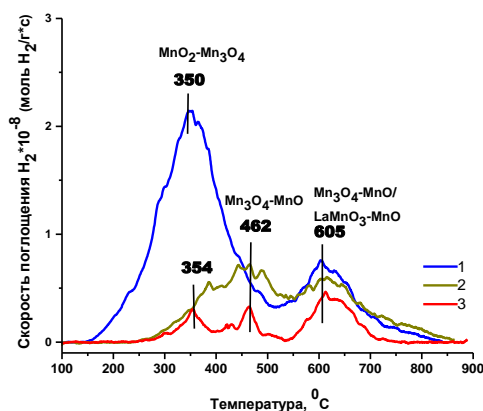


Рис.2. ТПВ Н<sub>2</sub> Mn –La оксидной системы: 1- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/AlSi; 2- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/AlSi-gl; 3-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/AlSi-5gl.

Метод ДР позволяет определять локализацию нанесенных оксидов по глубине носителя и возможные фазы взаимодействия между нанесенными оксидами и оксидами носителя.

Исследование методом ДР Mn-La систем показало, что использование метода «SCS» позволяет формировать активные компоненты в форме оксидов марганца и фазы взаимодействия  $\text{La}_1\text{Mn}_1\text{O}_x$  в поверхностных и приповерхностных слоях носителя, обеспечивая 100% доступность их для каталитических реакций. Аналогичная тенденция наблюдается и для Mn-Ce образцов. Традиционный метод синтеза способствует формированию активных компонентов преимущественно в глубоких слоях носителя. Доступность активных центров не превышает 50%.

Каталитическую активность оксидных систем в реакции глубокого окисления бутана определяли по температуре 50% конверсии бутана. Исследование каталитических свойств Mn-La системы на блочном керамическом носителе показало значительно более высокую активность образцов, синтезированных методом «SCS» по сравнению с традиционным методом синтеза (рис. 3 А).

Каталитическая активность Mn-Ce образцов, синтезированных методом «SCS», превышает активность пропиточных образцов не столь значительно, как в случае Mn-La системы (рис.3 Б), т.к. для Mn-Ce системы большой вклад в активность вносит химическая природа  $\text{CeO}_2$ .

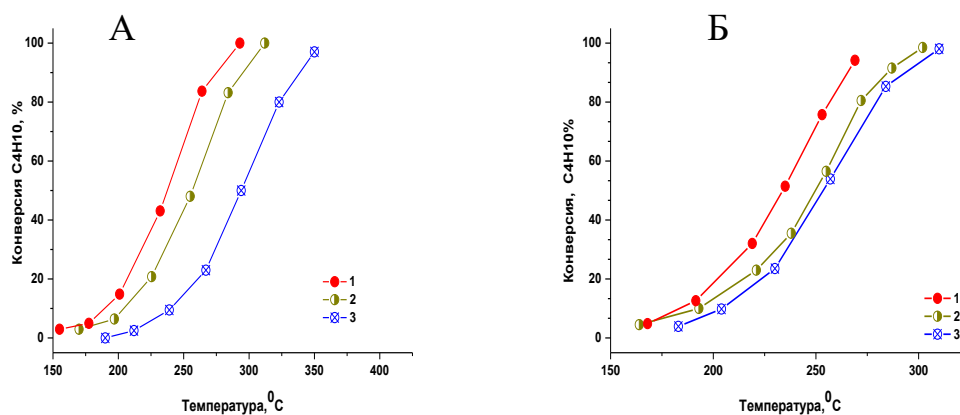


Рис.3. Температурные зависимости конверсии бутана в реакции полного окисления на оксидных системах *Mn-La* (А): 1-  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi-5gl}$ ; 2-  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi-gl}$ ; 3-  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2/\text{AlSi}$ ; *Mn-Ce* (Б): 1-  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2/\text{AlSi-5gl}$ ; 2-  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2/\text{AlSi-gl}$ ; 3-  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2/\text{AlSi}$ .

Проведенные исследования показали высокую перспективность метода «solution-combustion» для создания эффективных катализаторов глубокого окисления углеводов.

Список литературы:

- [1] Шикина Н.В. Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов / Н. В.Шикина, А. А. Гаврилова, В. А. Ушаков, З. Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. - 2013. - №5. - С. 31-39.
- [2] Xanthopoulou Catalytic Properties of the SHS products –Review / G. Xanthopoulou // Advances in Science and Technology. - 2010. - V. 63. - P. 287-296.
- [3] Aruna S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S. T. Aruna, A. S. Mukasyan // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2008. - V.12. - P. 44-50.
- [4] Завьялова У.Ф. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / У. Ф. Завьялова, П. С. Барбашова, А. С. Лермонтов и др // Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48. - № 1. - С. 171-176.
- [5] Wen W. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability / W. Wen, J-M. Wu // RSC Adv. - 2014. - V.4. - P. 58090–58100.