

МЕТАЛОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ НА СТРУКТУРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ НОСІЯХ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ

А.І. Трипольський, канд. хім. наук, Г.Р. Космамбетова, канд. хім. наук, С.О. Соловійов, докт. хім. наук, професор, А.Ю. Капран, канд. хім. наук, П.Є. Стрижак, чл.-кор. НАН України, докт. хім. наук, професор

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Україна, 03028 Київ, просп. Науки, 31

Розроблено нанорозмірні Pd-Co₃O₄-ZrO₂-каталізатори на монолітних матрицях (Al₂O₃/кордієрит) стільникової структури, що виявляють стабільну активність стосовно низькотемпературного каталітичного безпалубного спалювання метану і є перспективними для застосування у портативних каталітичних генераторах тепла. З метою структурно-функціонального дизайну ефективного каталізатора цільового процесу досліджено вплив складу і способу приготування каталізаторів, що містять оксид 3d-металу (Co) та ZrO₂ в пористій матриці Al₂O₃ як вторинного носія, сформованого на поверхні керамічних блоків з кордієриту, на функціональні властивості каталітичних композицій у процесі глибокого окиснення метану в стехіометричній суміші з киснем. На основі даних рентгенівської дифракції обґрунтовано висновок, що оксид алюмінію як вторинний носій представляє собою суміш аморфного та γ-модифікації Al₂O₃. При цьому, кристалізація з формуванням фази γ-Al₂O₃ відбувається при прожарюванні матеріалу за температури 850 °C. Згідно аналізу мікрофотографій просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), розмір наночастинок паладію, сформованих у каталітичному покритті, отриманому шляхом термічного розкладу нітрату алюмінію, складає 8–15 нм. Показано, що діоксид цирконію сприяє стабільній активності каталізаторів за рахунок запобігання високотемпературній взаємодії оксидів кобальту і алюмінію з утворенням низькоактивної Co–Al-шпінелі. Введення паладію до складу Co₃O₄/Al₂O₃/кордієрит знижує міцність зв'язку кисню з каталізатором, що забезпечує підвищення його активності; роль паладію в складі Pd-Co₃O₄/Al₂O₃/кордієрит проявляється також у підвищенні стабільності композиції Pd-Co₃O₄ в умовах реакції. Одночасне нанесення Co₃O₄ і Pd порівняно із послідовним сприяє формуванню більш активного каталізатора. Розроблені каталітичні композиції виявляють стабільну активність в умовах реакції протягом семи циклів роботи. Бібл. 14, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: метан, глибоке окиснення, Pd-Co₃O₄-ZrO₂-каталізатори, структуровані матриці з кордієриту, вторинний носій, каталітичні генератори тепла.

METAL OXIDE CATALYSTS ON STRUCTURED CERAMIC SUPPORTS FOR METHANE LOW TEMPERATURE BURNING

A. Trypolskyi, candidate of chemical sciences, G. Kosmambetova, candidate of chemical sciences, S. Soloviev, doctor of chemical sciences, professor, A. Kapran, candidate of chemical sciences, P. Strizhak, corresponding member of the NAS of Ukraine, doctor of chemical sciences, professor

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Ukraine, 03028 Kyiv, ave. Science, 31

Nanosized Pd-Co₃O₄-ZrO₂-catalysts have been developed on monolithic matrices (Al₂O₃/cordierite) of honeycomb structure that exhibit stable activity in low-temperature catalytic non-flammable methane combustion and are promising for use in portable catalytic heat generators. For the purpose of the structural and functional design of an efficient catalyst for the target process, studied is the effect of composition and method of preparation of catalysts containing 3d-metal (Co) oxide and ZrO₂ in the porous matrix of Al₂O₃ as the secondary support, formed on the surface of the cordierite monoliths, on the functional properties of the catalytic compositions in the process of deep oxidation of methane in a stoichiometric mixture with oxygen. Based on X-ray diffraction data, it was substantiated that aluminium oxide as a secondary carrier is a mixture of amorphous and γ-modification of Al₂O₃. In this case, the crystallization with the formation of the phase γ-Al₂O₃ occurs when the material is calcined at a temperature of 850 °C. According to the analysis of images of transmission electron microscopy (TEM), the size of the palladium nanoparticles formed in the catalytic coating, obtained by thermal decomposition of aluminium nitrate, is 8-15 nm. It has been shown that zirconia contributes to the stable activity of catalysts by preventing the high-temperature interaction of cobalt and aluminum oxides with the formation of low active Co-Al spinel. The introduction of palladium into the composition of Co₃O₄/Al₂O₃/cordierite reduces the strength of the bond of oxygen with the catalyst, which increases its activity; the role of palladium within the Pd-Co₃O₄/Al₂O₃/cordierite is also in increasing the stability of the Pd-Co₃O₄ composition under reaction conditions. Simultaneous application of Co₃O₄ and Pd compared with successive one causes the formation of a more active catalyst. The developed catalytic compositions exhibit stable activity under reaction conditions for seven cycles of operation. Ref. 14, tab. 2, fig. 3.

Keywords: methane, deep oxidation, Pd-Co₃O₄-ZrO₂-catalysts, structured cordierite matrices, secondary support, catalytic heat generators.



A.I. Trypolskyi
A. Trypolskyi

Відомості про автора: Старший науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, кандидат хімічних наук.

Освіта: Київський політехнічний інститут, хіміко-технологічний факультет.

Наукова сфера: кінетика та макрокінетика гетерогенно-каталітичних реакцій; гетерогенно-каталітичні реакції на фрактальних поверхнях.

Публікації: понад 100 наукових статей, 14 патентів.

ORCID: 0000-0003-1682-0241

Контакти: тел.: +38(067) 4434160

e-mail: atripolski@gmail.com



G.P. Kosmambetova
G. Kosmambetova

Відомості про автора: Старший науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, кандидат хімічних наук.

Освіта: Новосибірський державний університет, факультет природничих наук.

Наукова сфера: Гетерогенно-каталітичні перетворення монооксиду вуглецю та метану, дегідратація гліцерину у цінні хімічні сполуки.

Публікації: понад 70 наукових статей, 15 патентів.

ORCID: 0000-0001-9733-7782

Контакти: тел.: +38(097) 5908272

e-mail: kosmambetova@ukr.net



S.O. Soloviev
S. Soloviev

Відомості про автора: Заступник директора Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, провідний науковий співробітник, доктор хімічних наук, професор.

Освіта: Київський політехнічний інститут, хіміко-технологічний факультет.

Наукова сфера: Гетерогенно-каталітичні процеси глибокого окиснення органічних сполук, комплексна очистка викидних газів промисловості і автотранспорту (окиснення монооксиду вуглецю, вуглеводнів, розклад озону, відновлення оксидів азоту тощо), окиснювальний риформінг метану та його гомологів з одержанням водню та/або синтез-газу (парова, вуглекислотна, окси-вуглекислотна конверсії, три-риформінг), селективне каталітичне відновлення NO_x (вуглеводнями, оксигенатами, NH₃), тандем-процеси одержання промислово важливих дієнів шляхом конверсії C₂, C₄-біоспиртів.

Структурно-функціональний дизайн каталізаторів нового покоління для реалізації зазначених процесів.

Публікації: понад 120 наукових статей, 20 патентів.

ORCID: 0000-0001-9271-7495

Контакти: тел.: +38(067) 5258800

e-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

Author information: Senior Researcher, L.V.Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Candidate of Chemical Sciences.

Education: Kiev Polytechnic Institute, Faculty of Chemical Technology.

Research area: Kinetics and Macro-kinetics of Heterogeneous-Catalytic Reactions; Heterogeneous-Catalytic Reactions on Fractal Surfaces.

Publications: more than 100 scientific articles, 14 patents.

ORCID: 0000-0003-1682-0241

Contacts: tel.: +38(067) 4434160

e-mail: atripolski@gmail.com

Author information: Senior Researcher, L.V.Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Candidate of Chemical Sciences.

Education: Novosibirsk State University, Faculty of Natural Sciences.

Research area: heterogeneous catalytic conversion of carbon monoxide and methane, dehydration of glycerol into valuable chemicals.

Publications: more than 70 scientific articles, 15 patents.

ORCID: 0000-0001-9733-7782

Contacts: tel.: +38(097) 5908272

e-mail: kosmambetova@ukr.net

Author information: Deputy Director of L.V.Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Leading Researcher, Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Education: Kiev Polytechnic Institute, Chemical Technology Faculty.

Research area: Heterogeneous-catalytic processes of deep oxidation of organics, complex cleaning of industrial exhaust gases and motor vehicles (oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons, ozone decomposition, reduction of nitrogen oxides, etc.), oxidative reforming of methane and its homologues producing hydrogen and/or synthesis gas (steam, carbon dioxide, oxygen-carbon dioxide conversion, tri-reforming), selective catalytic reduction of NO_x (with hydrocarbons, oxygenates, NH₃), tandem-processes for the production of industrially important dienes by conversion of C₂, C₄-bioalcohols.

Structurally functional design of new generation catalysts for the implementation of aforementioned processes.

Publications: more than 120 scientific articles, 20 patents.

ORCID: 0000-0001-9271-7495

Contacts: tel.: +38(067) 5258800

e-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua



А.Ю. Капран
A. Kapran

Відомості про автора: Старший науковий співробітник Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, кандидат хімічних наук.

Освіта: Київський державний університет ім. Т.Г.Шевченка, хімічний факультет.

Наукова сфера: Гетерогенно-каталітичні парофазні процеси конверсії нижчих спиртів (риформінг, карбонілювання метанолу) з отриманням водню як джерела енергії, промислово важливих ацетилів (зокрема, метилацетату).

Публікації: 32 наукові статті, 4 патенти.

ORCID: 0000-0002-9371-0292

Контакти: тел.: +38(098) 4439144

e-mail: ayukapran@ukr.net

Author information: Senior Researcher, L.V.Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Candidate of Chemical Sciences.

Education: T.G.Shevchenko Kyiv State University, Chemical Faculty.

Research area: Heterogeneous catalytic vapor-phase processes of the conversion of lower alcohols (reforming, carbonylation of methanol) to produce hydrogen as an energy source, industrially important acetyls (in particular methyl acetate).

Publications: 32 scientific articles, 4 patents.

ORCID: 0000-0002-9371-0292

Contacts: tel.: +38(098) 4439144

e-mail: ayukapran@ukr.net



П.Є. Стрижак
P. Strizhak

Відомості про автора: Завідувач відділом каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України, член-кореспондент Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор. Запрошений професор Університету Аляски (Анкоридж, США), Інституту фізичної хімії Університету Вюрцбурга (Німеччина), факультету хімії Університету Торонто (Канада).

Освіта: Московський фізико-технічний інститут, факультет молекулярної і хімічної фізики.

Наукова сфера: Вуглецеві нанотрубки, наночастинки, наноструктури і нанорозмірні ефекти в гетерогенному каталізі; гетерогенно-каталітичні реакції на фрактальних і неоднорідних поверхнях. Отримання синтетичних рідких палив (синтез Фішера-Тропша). Нелінійні явища в гетерогенно-каталітичних процесах.

Публікації: понад 300 наукових праць, в тому числі 4 монографії, понад 30 патентів.

ORCID: 0000-0003-0280-8719

Контакти: тел.: +38(067) 4084816

e-mail: pstrizhak@hotmail.com

Author information: The Head of Department of catalytic synthesis based on single-carbon molecules of L.V.Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Corresponding Member of National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Invited Professor at the University of Alaska Anchorage (USA), Institute of Physical Chemistry, University of Wurzburg (Germany), Department of Chemistry, University of Toronto (Canada).

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, Faculty of Molecular and Chemical Physics.

Research area: Carbon nanotubes, nanoparticles, nanostructures and nanosized effects in heterogeneous catalysis; heterogeneous-catalytic reactions on fractal and inhomogeneous surfaces. Producing synthetic liquid fuels (Fischer-Tropsch synthesis). Nonlinear phenomena in heterogeneous catalytic processes.

Publications: more than 300 scientific works including 4 books, more than 30 patents.

ORCID: 0000-0003-0280-8719

Contacts: tel. +38(067) 4084816

e-mail: pstrizhak@hotmail.com

Перелік виристаних позначень та скорочень:

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія,

ККД – коефіцієнт корисної дії,

МПП – метали платинової групи,

Кат—О і Кат – активні центри каталізатора в окисненому і відновленому стані,

R – вуглеводень.

Вступ. Спалювання твердих, рідких та газоподібних палив у каталітичних генераторах – ефективний та екологічно чистий засіб одержання теплової енергії. Актуальність проблеми обумовлена сучасними тенденціями розвитку паливно-енергетичного комплексу, які полягають у переході від централізованого тепло- та електропостачання до комбінованого, що включає автономні енергетичні установки або станції різної теплової потужності (у системах переробки різноманітних відходів і очищення стоків), які функціонують на біогазі як паливі. Завдяки сучасним технологіям виробництво біогазу і, відповідно, електрики і тепла, що генеруються при його спалюванні, є безвідходним і екологічно чистим.

Ефективним енерго- та ресурсозберігаючим засобом використання твердого, рідкого і газоподібного органічного палива, в тому числі біогазу, є каталітичне безполуменеве спалювання, безумовною перевагою якого порівняно з факельним горінням є відсутність у газах оксидів азоту за рахунок зниження температури процесу [1]. Безполуменеве каталітичне спалювання газоподібного вуглеводневого палива, зокрема метану, є екологічно чистим і ресурсозберігаючим способом отримання енергії, для якого, на відміну від факельного горіння, окиснення метану в CO₂ з показниками конверсії 95-100% відбувається при температурах нижче 800 °С, що істотно підвищує ККД процесу і забезпечує рівень емісії NO_x бли-

зько 1 ppm. Найбільш інтенсивне застосування щодо окиснення вуглеводнів отримали різноманітні нанесені каталізatori на основі благородних металів, насамперед, Pt і Pd, які характеризуються високою активністю і стійкістю до дії сірковмісних сполук і високих температур [2-5]. Паладій, нанесений на оксид алюмінію, є активнішим, ніж Pt або Rh, стосовно окиснення метану [6]. Ефективними каталізаторами глибокого окиснення вуглеводнів є також композиції на основі оксидів перехідних металів (NiO, MnO_x, Co₃O₄, CuO та ін.) [7, 8]. Удосконалення каталізаторів окиснення вуглеводнів здійснюють у двох напрямках – зниження вмісту металів платинової групи і оптимізація хімічного складу і морфології оксидних каталітичних систем.

Загальними недоліками каталітичних систем, які не містять метали платинової групи (МПП), є висока температура початку процесу, необхідність використання співкаталізатора (на основі МПП) для «запалювання» процесу та неповне згоряння вуглеводневого палива, що зумовлює наявність у продуктах токсичних речовин. Зазначені обмеження унеможливають застосування вказаних систем для портативних каталітичних генераторів тепла на основі безполуменевого спалювання вуглеводневого палива в закритих приміщеннях.

В якості носіїв каталізаторів окиснення вуглеводнів застосовують пористі гранули і волокнисті матеріали на основі оксиду алюмінію, алюмосилікатів і кремнезему. Зважаючи на важливість зниження газодинамічного опору каталітичного шару для високопродуктивного перебігу процесу, практичний інтерес викликають каталізatori, приготовані на основі керамічних блоків стільникової структури або металевих носіях (високопоруватих матеріалів або сіток). Каталітичні композиції на структурованих носіях характеризуються нижчим вмістом активних компонентів порівняно з гранульованими і забезпечують контрольовані умови реакції у всьому об'ємі реактора на відміну від реакторів з нерухомим шаром каталізатора. Окрім зниження газодинамічного опору, застосування зазначених каталізаторів мінімізує дифузійні обмеження, градієнти температур і концентрацій в реакторах, сприяє тепло- і масопереносу.

Ключовою стадією приготування структурованих каталізаторів є нанесення активного покриття, яке має характеризуватись високою адгезією, термічною стабільністю, однорідною товщиною по всій поверхні носія. Поверхню керамічних блоків розвивають шляхом нанесення підложки – Al₂O₃, ZrO₂, бінарних композицій (Al₂O₃-ZrO₂), що також сприяє диспергуванню активних

компонентів. Загалом, структуровані каталізatori являють собою власне монолітний каркас із вторинним носієм-підложкою, всередині якого розподілено активний компонент. Слід зазначити, що застосування діоксиду цирконію, як носія обумовлено його високими термомеханічними, абразивними характеристиками, а також широким спектром кислотності модифікованих форм ZrO₂. На основі бінарних алюміній-цирконієвих оксидних систем можуть бути отримані нанодисперсні носії та каталізatori, що мають розвинену поверхню, високу термостійкість і механічну міцність [9]. Шар мезопористого оксиду алюмінію на поверхні керамічного каркасу формують методом золь-гель технології з використанням розчинів суміші нітрату, оксинітрату та амонійнітрату у певному співвідношенні. Слід також зазначити, що на відміну від Al₂O₃, індивідуальний ZrO₂ завдяки рухливості іонів кисню ґратки в його структурі виявляє певну активність у реакціях глибокого окиснення алканів [10]. Збільшення кількості слабко зв'язаного кисню в ZrO₂-вмісних каталізаторах досягають за рахунок підвищення рухливості кисню ґратки діоксиду цирконію при його допуванні оксидами кобальту, а також підвищення дисперсності нанесених оксидів та вторинного покриття відповідних зразків. Згідно даних роботи [11] модифікування ZrO₂ оксидами перехідних металів, зокрема Co, призводить до появи дефектів у кристалічній структурі, підвищення реакційної здатності кисню ґратки і, як наслідок, до збільшення активності цирконій-оксидної системи стосовно цільової реакції.

Постановка завдання. У даній роботі досліджено вплив складу і способу приготування каталізаторів, що містять оксид 3d-металу (Co) та ZrO₂ в пористій матриці вторинного носія Al₂O₃, сформованого на поверхні керамічних монолітних блоків стільникової структури, на функціональні властивості каталітичних композицій в процесі глибокого окиснення метану у стехіометричній суміші з киснем з метою структурно-функціонального дизайну ефективного каталізатора для портативного генератора тепла на основі безполуменевого спалювання метану.

Приготування, охарактеризація каталізаторів, дослідження їх активності в реакції глибокого окиснення метану. Зазначений каталізатор представляє собою блок із системою повздовжніх отворів із високотемпературної кераміки (синтетичного кордієриту 2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂), додатково покритий шаром оксиду алюмінію, в порах якого знаходяться наночастинки активних компонентів (рис. 1). Основні характеристики керамічного каркасу наведено в табл. 1.

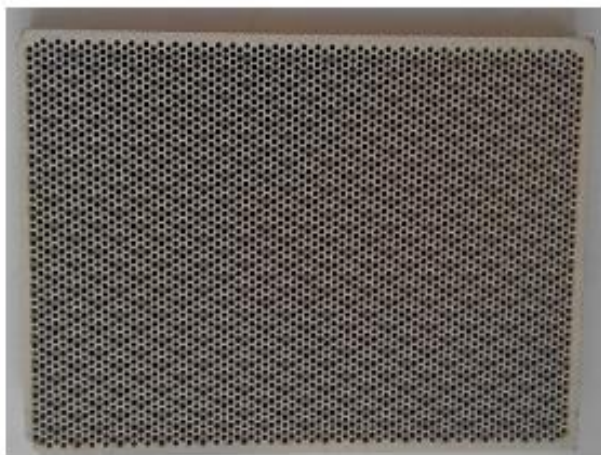


Рис. 1. Загальний вигляд каталізатора на монолітному носії.

Fig. 1. General view of the monolith supported catalyst.

Таблиця 1. Характеристики кордієритового блоку.

Table 1. Characteristics of the cordierite monolith.

Відкрита поруватість, %	43–48%
Кількість каналів у поперечному перерізі на 1 см ²	49
Розміри каналу, мм	1,0
Товщина перемички між каналами, мм	0,2
Переважаючий розмір пор, мкм	1–3
Питома вага, г/см ³	0,7
Міцність при стисканні, МПа	
Уздовж каналів	26
Впоперек каналів	15

Блокові каталізатори готували шляхом нанесення активних компонентів на каркас із синтетичного кордієриту в наступній послідовності: 1) вторинний носій (Al₂O₃), 2) оксиди металів (Co₃O₄, ZrO₂), паладій.

Ключовою складовою прекурсорів, які використовували для формування шару вторинного носія у вигляді пористого оксиду алюмінію, є азотнокислі солі алюмінію різного складу (суміш нітрату, оксинітрату та амонійнітрату), здатні утворювати колоїдні розчини з прийнятною адгезією з поверхнею керамічного блоку, та додатково нітрату амонію, який сприяє підтриманню необхідного рН розчину і суттєво впливає на величину питомої поверхні отриманого оксиду алюмінію (табл. 2).

Після просочення відповідними розчинами зразки блоків сушили та прожарювали при температурах 500–850°C, що забезпечувало розкладання солей і формування твердофазного оксиду алюмінію.

Таблиця 2. Вплив способу приготування і термічної обробки на величину питомої поверхні вторинного носія.

Table 2. Effect of the method of preparation and heat treatment on the value of the specific surface of the secondary support.

Вихідні речовини	Концентрація нітрату амонію, моль/л	Питома поверхня (м ² /г), після термообробки при:	
		550 °C	850 °C
Al(OH) ₂ NO ₃ ·H ₂ O	0	24	19
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0	55	40
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Al(OH) ₂ NO ₃ ·H ₂ O	0	103	88
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Al(OH) ₂ NO ₃ ·H ₂ O	0,6	121	96
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Al(OH) ₂ NO ₃ ·H ₂ O	1,3	153	126
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, Al(OH) ₂ NO ₃ ·H ₂ O	2,4	179	128

Процедуру просочення з наступними сушкою і прожарюванням проводили одно- і багатократно в залежності від необхідного вмісту вторинного носія в складі каталізатора, який може становити від 1 до 50% мас. і визначається густиною матеріалу монолітного каркасу та його доступною поверхнею для нанесення. Стадії сушки та прожарювання повторювали після кожної стадії просочення блоку.

Імпрегнування зразків монолітних керамічних носіїв здійснювали з водних розчинів оксинітрату алюмінію загальної формули Al(OH)_l(NO₃)_m·nH₂O, де l=1-3; m=1-2; n=0-2, у тому числі в сумішах з різним вмістом нітрату амонію NH₄NO₃ (від 0,5 до 3,0 моль/л), що дозволяло регулювати рН розчину. Як видно з даних, наведених у табл. 2, термічна обробка вторинного носія при температурі 850°C призводить до суттєвого зниження питомої поверхні і тому недоцільна. Після формування шару підложки відповідні зразки блоків просочували відповідними розчинами солей кобальту та/або цирконію і паладію з наступними просушуванням та прожарюванням з отриманням каталізатора складу 5% Co₃O₄, 0,5% ZrO₂ та 0,1 % мас. Pd. Приготовано також зразки каталізаторів однакового хімічного складу, що відрізнялися послідовністю введення активних компонентів.

Рентгенофазовий аналіз зразків Al₂O₃, приготованих термообробкою відповідної суміші солей алюмінію, проводили за допомогою дифрактометра BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE Bruker AXS GmbH D8 Advance (series II); CuKα-

випромінювання, $\lambda = 0,154184$ нм. Мікрофотографії просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) каталітично активного покриття, зіскобленого з поверхні керамічного блоку до та після витримування в реакційній суміші отримано за допомогою електронного мікроскопу ПЕМ-125 "SELMI" (Україна).

Активність структурованих каталізаторів у вигляді фрагментів блоків циліндричної форми діаметром 6 мм, заввишки 7 мм, із середньою масою $0,3 \pm 0,02$ г досліджували в газовій суміші складу (об. %): 3,0% CH_4 , 6,0% O_2 , Ag – інше; аналіз реагентів і продуктів реакції проводили за допомогою газового хроматографа Хром-800, (колонки «Полісорб-1» і «молекулярні сита СаХ»); детектори по теплопровідності та іонізації у полум'ї). Міра активності каталізаторів – конверсія метану, яку визначали в кварцовому проточному реакторі в температурному інтервалі 300-650°C.

Результати досліджень і їх обговорення. Аналіз наведених на рис. 2 дифрактограм дає підставу для висновку проте, що отриманий оксид алюмінію представляє собою суміш аморфного та γ -модифікації Al_2O_3 . При цьому слід зазначити, що кристалізація матеріалу з формуванням фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається при прожарюванні матеріалу за температури 850°C.

На рис. 3 наведено мікрофотографію ПЕМ каталітично активного покриття керамічного блоку у вигляді металічного паладію. Розмір наночастинок Pd, сформованих у покритті, отриманому шляхом термічного розкладу нітрату

алюмінію, складає 8–15 нм (рис. 3, а). Після роботи каталізатора протягом кількох годин (витримування в реакційній суміші або безпосереднє використання в процесі безполуменового спалювання вуглеводневого газу) відбувається їх часткова агломерація (рис. 3, б), що викликано недостатньою стабілізацією покриття та його здатністю компенсувати надлишковий заряд поверхні наночастинок без перешкоди їх агломерації.

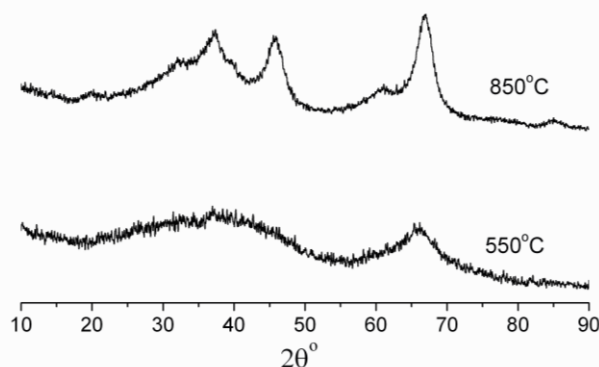


Рис. 2. Дифрактограми оксиду алюмінію, отриманого шляхом розкладу суміші солей алюмінію $(\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O})$, де $l=1-3$; $m=1-2$; $n=0-2$ після термообробки при 550 і 850 °С.

Fig. 2. The diffractograms of aluminium oxide obtained by decomposition of a mixture of aluminium salts $(\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O})$, where $l = 1-3$; $m = 1-2$; $n = 0-2$ after heat treatment at 550 and 850 °C.

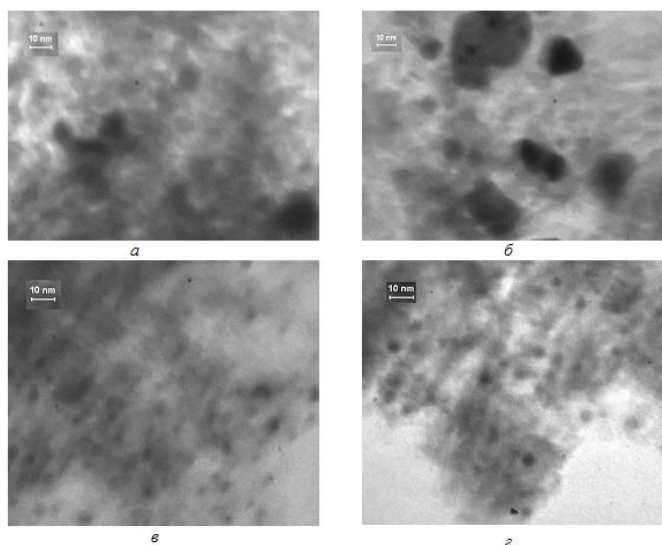


Рис. 3. Мікрофотографія ПЕМ каталітично активного покриття, зіскобленого з поверхні керамічного блоку – наночастинок паладію в матриці з оксиду алюмінію, отриманого розкладом нітрату алюмінію (а, б), оксинітрату алюмінію (в-е), до (а, в), та після витримування в реакційній суміші (б, г) протягом 5 год.

Fig. 3. TEM images of the catalytically active coating removed from the surface of the ceramic block – the palladium nanoparticles in a matrix of aluminium oxide obtained by the decomposition of aluminium nitrate (a, b), aluminium oxy-nitrate (c-f), to (a, c), and after holding in the reaction mixture (b, d) for 5 hours.

На рис. 4 наведено результати дослідження каталітичної активності приготованих зразків каталізаторів в реакції окиснення метану. Зразки 1 і 2 відрізнялись методом введення активних компонентів – паладію та оксиду кобальту. Як видно, введення паладію до складу каталізатора 5%Co₃O₄/носій забезпечує підвищення його активності. Активність каталізатора 5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂/носій вища, ніж 5%Co₃O₄/носій.

Введення діоксиду цирконію до складу каталізатора запобігає високотемпературній взаємодії оксидів кобальту та алюмінію з утворенням низькоактивної шпінелі (рис. 5).

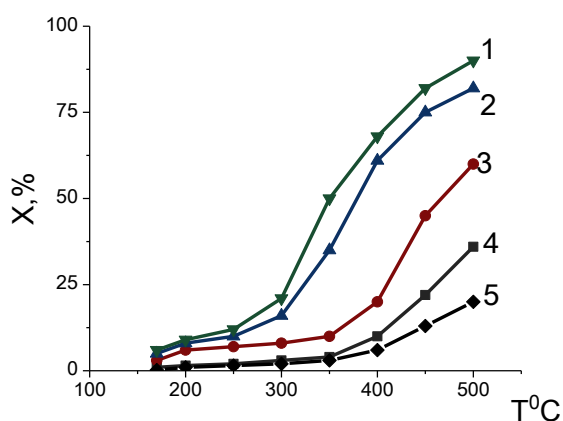
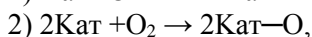
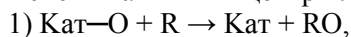


Рис. 4. Температурні залежності конверсії метану, X, в реакції глибокого окиснення в присутності каталізаторів на структурованих носіях Al₂O₃/кордієрит: 1 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (сумісне просочення), 2 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (последовне просочення), 3 – 0,1%Pd-0,5%ZrO₂, 4 – 5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂, 5 – 5%Co₃O₄.

Fig. 4. Temperature dependencies of the methane conversion, X, in total oxidation over catalysts on structured supports Al₂O₃/кордієрит: 1 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (simultaneous impregnation), 2 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (sequential impregnation), 3 – 0,1%Pd-0,5%ZrO₂, 4 – 5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂, 5 – 5%Co₃O₄.

Для пояснення відмінності в активності багатоконпонентних каталізаторів, які відрізняються оксидною складовою (рис. 4), необхідно врахувати можливість глибокого окиснення метану на поверхні оксиду за механізмом Марса-ван-Кревелена [12–14], лімітуючою стадією якого є реокиснення активних центрів:



де Кат–O і Кат – активні центри каталізатора в окисненому і відновленому стані, R – вуглеводень.

Наявність діоксиду цирконію сприяє інтенсифікації стадії реокиснення поверхні оксиду кобальту, оскільки ZrO₂ є додатковим джерелом кисню, що обумовлює підвищення активності цирконійвмісного каталізатора по відношенню до реакції глибокого окиснення метану.

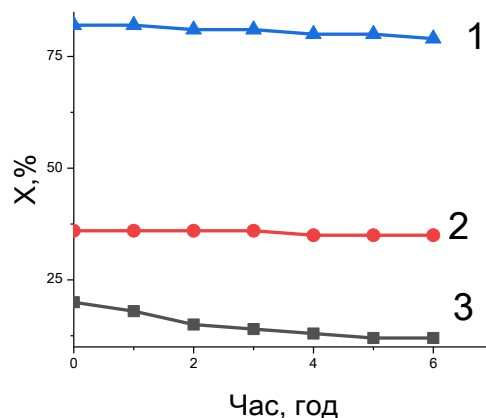


Рис. 5. Залежність ступеню конверсії метану, X, в реакції глибокого окиснення від часу роботи при температурі 500°C в присутності каталізаторів на структурованих носіях Al₂O₃/кордієрит: 1 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (последовне просочення), 2 – 5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂, 3 – 5%Co₃O₄.

Fig. 5. Dependence of the methane conversion, X, in total oxidation on operation time at a temperature of 500°C over catalysts on structured supports Al₂O₃/кордієрит: 1 – 0,1%Pd-5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂ (sequential impregnation), 2 – 5%Co₃O₄-0,5%ZrO₂, 3 – 5%Co₃O₄.

При введенні паладію до складу оксиднокобальтової композиції спостерігається зниження міцності зв'язку кисню з каталізатором. Роль платиного металу у складі Pd-Co₃O₄/Al₂O₃/кордієрит проявляється також у підвищенні стабільності композиції Pd-Co₃O₄ в умовах реакції. Порядок введення компонентів у каталітичну композицію є одним із факторів, який визначає взаємодію складових каталізатора. Найістотніше ця процедура впливає на властивості структурованих каталізаторів, які відзначаються невисоким вмістом активних компонентів. Отже, приготування каталізатора шляхом одночасного нанесення Co₃O₄ і Pd забезпечує утворення більш активної композиції, ніж при послідовному імпрегнуванні відповідними прекурсорами. Нижча активність зразка каталізатора, приготованого шляхом послідовного нанесення компонентів (0,1%Pd-5%Co₃O₄)-0,5%ZrO₂/носій, може бути пов'язана з впливом розмірного фактору або характером взаємодії оксидів, і потребує додаткового дослідження.

Залежність каталітичної активності не лише від хімічного складу, але й від способу приготування (у даному випадку від послідовності введення компонентів) може бути обумовлена утворенням в процесі формування каталітичної композиції фаз із різними фізико-хімічними характеристиками.

Слід зазначити, що каталізатори виявляють стабільну активність в умовах реакції протягом семи циклів роботи.

Висновки. Розроблені в даній роботі Pd-Co₃O₄-ZrO₂/Al₂O₃-каталізатори на монолітних керамічних блоках стільникової структури із синтетичного кордієриту виявляють стабільну активність у процесі низькотемпературного каталітичного спалювання метану в стехіометричній суміші з киснем і є перспективними для застосування у портативних енергоефективних каталітичних генераторах тепла.

Визначено вплив складових і способу приготування каталізаторів на їх функціональні властивості:

– діоксид цирконію запобігає високотемпературній взаємодії оксидів кобальту та алюмінію з утворенням низькоактивної шпінелі;

– при введенні паладію до складу Co₃O₄/Al₂O₃/кордієрит має місце зниження міцності зв'язку кисню з каталізатором, що забезпечує підвищення його активності. Роль металу платинової групи у складі Pd-Co₃O₄/Al₂O₃/кордієрит проявляється також у підвищенні стабільності композиції Pd-Co₃O₄ в умовах реакції;

– порядок введення компонентів є одним із факторів, які впливають на каталітичну активність: сумісне нанесення Co₃O₄ і Pd забезпечує утворення більш активної композиції порівняно із послідовним.

1. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A.* Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen oxides. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. 1990. Vol. 32. Pp. 51-103. <https://doi.org/10.1080/01614949009349940>

2. *Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R.* Review catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 234. Pp. 1-23. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4)

3. *Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M.* Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 475. Pp. 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.023>

4. *Diehl F., Barbier J., Duprez D., Guibard I., Mabilon G.* Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Oxidation of C10+ solid hydrocarbons representative of soluble organic fraction of diesel soots. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 504. Pp. 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.031>

5. *Baranowska K., Okal J.* Bimetallic Ru-Re/γ-Al₂O₃ catalysts for the catalytic combustion of propane: effect of the Re addition. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 499. Pp. 158-167. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.023>

6. *Machida M., Taniguchi H., Kijima T., Nakatani J.* Methane combustion activity of alumina supported Pt, Pd, and Rh catalysts modified by high-energy ion beam irradiation. *Journal of Materials Chemistry*. 1998. Vol. 8. Pp. 781-785. <https://doi.org/10.1039/A706503E>

7. *Spivey J.J.* Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1987. Vol. 26. Pp. 2165-2180. <https://doi.org/10.1021/ie00071a001>

8. *Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C.* Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science and Technology*. 2015. Vol. 5. Pp. 2649-2669. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>

9. *Soisuwan P., Praserttham P., Chambers D.C., Trimm D.L.* Characteristics and catalytic properties of alumina-zirconia mixed oxides prepared by a modified Pechini method. *Catalysis Letters*. 2005. Vol. 103. Pp. 63-68. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-6504-8>

10. *Канцєрова М.Р., Орлик С.Н.* Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных композиций в реакции глубокого окисления метана. *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 3. С. 438-453.

11. *Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G.* Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO₂ catalysts: factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 227. Pp. 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00925-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00925-5)

12. *Todorova S., Kadinov G., Tenchev K., Caballero A., Holgado J. P., Pereñíguez R.* Co₃O₄ + CeO₂/SiO₂ catalysts for n-hexane and CO oxidation. *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 129. Pp. 149-155. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9805-x>

13. *Чернобаев И.И., Кузнецов В.А., Власенко В.М.* Активность катализаторов на основе оксидов переходных металлов в периодическом режиме очистки газов от NO. *Укр. хим. журнал*. 1993. Т. 59. №9. С. 939-944.

14. *Miki T., Ogawa T., Haneda M., Kakuta N., Ueno A., Tateishi S., Matsuura S., Sato M.* Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990. Vol. 94. Pp. 6464-6467. <https://doi.org/10.1021/j100379a056>

REFERENCES

1. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A.* Catalytic fuel combustion – a way of reducing emission of nitrogen oxides. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. 1990. Vol. 32. Pp. 51-103. [in English].

<https://doi.org/10.1080/01614949009349940>

2. *Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R.* Review catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 234. Pp. 1-23. [in English].

[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4)

3. *Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M.* Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 475. Pp. 109-115. [in English].

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.023>

4. *Diehl F., Barbier J., Duprez D., Guibard I., Mabilon G.* Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Oxidation of C10+ solid hydrocarbons representative of soluble organic fraction of diesel soots. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 504. Pp. 37-43. [in English].

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.031>

5. *Baranowska K., Okal J.* Bimetallic Ru-Re/γ-Al₂O₃ catalysts for the catalytic combustion of propane: effect of the Re addition. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 499. Pp. 158-167. [in English].

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.023>

6. *Machida M., Taniguchi H., Kijima T., Nakatani J.* Methane combustion activity of alumina supported Pt, Pd, and Rh catalysts modified by high-energy ion beam irradiation. *Journal of Materials Chemistry*. 1998. Vol. 8. Pp. 781-785. [in English].

<https://doi.org/10.1039/A706503E>

7. Spivey J.J. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1987. Vol. 26. Pp. 2165-2180. [in English]. <https://doi.org/10.1021/ie00071a001>

8. Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science and Technology*. 2015. Vol. 5. Pp. 2649-2669. [in English]. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>

9. Soisuwan P., Praserttham P., Chambers D.C., Trimm D.L. Characteristics and catalytic properties of alumina-zirconia mixed oxides prepared by a modified Pechini method. *Catalysis Letters*. 2005. Vol. 103. Pp. 63-68. [in English]. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-6504-8>

10. Kantserova M.R., Orlik S.N. Vliyaniye strukturno-razmernogo faktora na kataliticheskiye svoystva slozhnykh oksidnykh kompozitsiy v reaktsiyi glubokogo okisleniya metana. [Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation]. *Kinetika i Kataliz*. 2007. Vol. 48. No. 3. Pp. 438-453. [in Russian].

11. Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G. Low temperature complete combustion of dilute methane over Mn-doped ZrO₂ catalysts: factors influencing the reactivity of lattice oxygen and methane combustion activity of the catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 227. Pp. 29-41. [in English]. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00925-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00925-5)

12. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K., Caballero A., Holgado J. P., Pereñíguez R. Co₃O₄ + CeO₂/SiO₂ catalysts for n-hexane and CO oxidation. *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 129. Pp. 149-155. [in English]. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9805-x>

13. Chernobayev I.I., Kuznetsov V.A., Vlasenko V.M. Aktivnost katalizatorov na osnove oksidov perekhodnykh metallov v periodicheskom rezhime oshistki gazov ot NO. [The activity of catalysts based on transition metal oxides in a periodic mode of cleaning gases from NO]. *Ukr. Khim. Zhurnal*. 1993. Vol. 59. No. 9. Pp. 939-944. [in Russian].

14. Miki T., Ogawa T., Haneda M., Kakuta N., Ueno A., Tateishi S., Matsuura S., Sato M. Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990. Vol. 94. Pp. 6464-6467. [in English]. <https://doi.org/10.1021/j100379a056>

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ МЕТАНА

А.И. Трипольский, канд. хим. наук, **Г.Р. Космамбетова**, канд. хим. наук, **С.А. Соловьев**, докт. хим. наук, профессор, **А.Ю. Капран**, канд. хим. наук, **П.Е. Стрижак**, чл.-кор. НАН Украины, докт. хим. наук, профессор

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины
03028, Украина, Киев, просп. Науки, 31

Разработаны наноразмерные Pd-Co₃O₄-ZrO₂-катализаторы на монокристаллических матрицах (Al₂O₃/кордиерит) сотовой структуры, демонстрирующие стабильную активность в отношении низкотемпературного каталитического беспламенного сжигания метана – перспективные для применения в портативных каталитических генераторах тепла. С целью структурно-функционального дизайна эффективного катализатора целевого процесса исследовано влияние состава и способа приготовления катализаторов, содержащих оксид 3d-металла (Co) и ZrO₂ в пористой матрице вторичного носителя Al₂O₃, сформированного на поверхности керамических блоков из кордиерита, на функциональные свойства каталитических композиций в процессе глубокого окисления метана в стехиометрической смеси с кислородом. На основе данных рентгеновской дифракции обоснован вывод, что оксид алюминия в качестве вторичного носителя представляет собой смесь аморфного и γ-модификации Al₂O₃. При этом, кристаллизация с формированием фазы γ-Al₂O₃ имеет место при прокаливании материала при температуре 850 °С. Согласно анализу микрофотографий просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), размер наночастиц палладия, сформированных в каталитическом покрытии, полученном путем термического разложения нитрата алюминия, составляет 8-15 нм. Показано, что диоксид циркония способствует стабильной активности катализаторов за счет предотвращения высокотемпературного взаимодействия оксидов кобальта и алюминия с образованием низкоактивной Co-Al-шпинели. Введение палладия в состав Co₃O₄/Al₂O₃/кордиерит снижает прочность связи кислорода с катализатором, повышая его активность; роль палладия в составе Pd-Co₃O₄/Al₂O₃/кордиерит проявляется также в повышении стабильности композиции Pd-Co₃O₄ в условиях реакции. Одновременное нанесение Co₃O₄ и Pd по сравнению с последовательным способствует формированию более активного катализатора. Разработанные каталитические композиции демонстрируют стабильную активность в условиях реакции в течение семи циклов работы. Библ. 14, табл. 2, рис. 3.

Ключевые слова: метан, глубокое окисление, Pd-Co₃O₄-ZrO₂-катализаторы, структурированные кордиеритные матрицы, вторичный носитель, каталитические генераторы тепла.

Стаття надійшла до редакції 29.05.19
Остаточна версія 20.09.19