

## Влияние природы носителя и модифицирующих добавок на каталитическую активность марганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана

Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцерова, С.Н. Орлик

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044)265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.

Изучена каталитическая активность алюмомарганцевых катализаторов в реакции глубокого окисления метана. Показано, что, регулируя условия синтеза катализаторов, природу носителя и модифицирующих добавок, можно повысить конверсию метана без существенной потери их активности при высокотемпературном прокаливании.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений современного фундаментального и прикладного катализа является использование каталитических методов получения энергии, в частности, экологически чистого и энергосберегающего беспламенного каталитического сжигания природного газа. Если термическое горение метана происходит при температуре выше 1000 °С, то в присутствии катализаторов метан может полностью окисляться до CO<sub>2</sub> при 600 °С. Оксиды азота при этом не образуются, а КПД процесса повышается до 90 % [1].

В качестве катализаторов для каталитических генераторов тепла (КГТ) применяют платиновые и палладиевые нанесенные катализаторы, простые и сложные оксиды (шпинели и перовскиты) [2–4]. Наиболее перспективными каталитическими системами для реакции глубокого окисления метана являются оксиды марганца, нанесенные на механически прочные и термически устойчивые носители. Это обусловлено несколькими причинами: низкой прочностью связи металл–кислород, наличием нескольких состояний окисления марганца и легкостью электронных переходов между ними, способностью оксидов марганца к рекристаллизации до наноразмерных частиц при высокой температуре.

Современные исследования, посвященные массивным и нанесенным марганцевым катализаторам, направлены на поиск эффективных способов достижения оптимального состояния катализатора и снижения температуры реакции [5–8].

В данной работе изучены марганцевые оксиды, модифицированные добавками меди, редкоземельными и щелочноземельными элементами (лантан, барий, стронций), нанесенные на алюминийсодержащие носители ( $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кордиерит, а также смешанный носитель, содержащий 40 % CaHЦВК и 60 % гидроксида алюминия), с целью получения активного

и термически стабильного катализатора глубокого окисления метана.

### Экспериментальная часть

*Приготовление катализаторов.* Использовали носители, текстурные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика алюминийсодержащих носителей

Носитель	Исходный гидроксид	Температура обработки, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, R, нм
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Псевдобемит	600	150	R <sub>1</sub> = 4–10 R <sub>2</sub> =10–100
$\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гидрагиллит	600	130	R <sub>1</sub> = 3–10 R <sub>2</sub> =20–100
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Байерит	850	80	R <sub>1</sub> =20–400
Кордиерит	Алюмосиликат	1300	0,5	–
40 % CaHЦВК + 60 % Al(OH) <sub>3</sub> *		600	–	–

\* Носитель получен осаждением азотнокислого алюминия аммиачным раствором с последующими термообработкой и смешением с цеолитом CaHЦВК.

В алюмомарганцевых катализаторах степень окисленности и дисперсности оксида марганца, характер взаимодействия носителя и активного компонента, а так же, как результат, активность в реакции глубокого окисления метана и CO зависят от природы соли марганца, используемой для приготовления катализатора [5]. При получении катализатора из неорганических солей, например нитрата, образуются оксиды трех- и четырехвалентного марганца с преимущественным размером частиц 2–4 нм. При использовании уксуснокислой соли марганца в основном образуются дис-

персные частицы (< 2 нм)  $Mn_2O_3$ , равномерно распределенные по поверхности носителя и проявляющие более высокую каталитическую активность.

В процессе приготовления алюмомарганцевых катализаторов из ацетата марганца в их состав мы ввели добавки редкоземельных и щелочноземельных элементов. Выбор модифицирующих добавок *s*-элементов (Ba, Sr, La) был обусловлен их способностью диспергировать более легкоплавкие оксиды, каковыми являются оксиды переходных *3-d*-элементов, стабилизировать низкотемпературные модификации оксида алюминия и возможностью их взаимодействия с носителем и оксидом марганца с образованием термически стабильных и каталитически активных структур типа перовскита ( $LaMnO_3$  и  $LaAlO_3$ ). Для повышения активности катализатора добавляли оксид меди, так как известно, что медно-марганцевые смешанные оксиды являются эффективными катализаторами глубокого окисления CO и органических веществ [9].

Катализаторы готовили двумя разными способами :

– способ I – обычная пропитка носителя смесью растворимых солей металлов;

– способ II – пропитка носителя пересыщенными растворами солей в неравновесных условиях.

В связи с ограниченной растворимостью ацетата для нанесения необходимого количества марганца применяют или многократную пропитку либо увеличивают время достижения воздушно-сухого состояния пропитанного образца (способ I). Введение в пропиточный раствор труднорастворимой соли бария потребовало еще более сильного разбавления пропиточного раствора. При способе I время пропитки составило 3 ч.

С целью оптимизации способа получения катализатора был использован усовершенствованный нами метод приготовления (способ II), заключающийся в увеличении концентрации и температуры пропиточных растворов, сокращении времени пропитки. Это позволяло достичь более равномерного распределения активных компонентов по грануле носителя и избежать высаживания слаборастворимых солей металлов. После пропитки все катализаторы высушивали при постепенном подъеме температуры до 150 °C в течение 5 ч, а затем прокаливали при 600 °C 2 ч. Содержание марганца на носителе (в пересчете на металл) составляло 5 %, модифицирующих добавок – не более 7 %.

*Определение каталитической активности.* Глубокое окисление метана кислородом воздуха осуществляли путем пропускания метано-воздушных смесей (метан : воздух = 1–2 : 100) через слой катализатора ( $v = 1 \text{ см}^3$ ). Опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении и объемной скорости  $V = 1000 - 6000 \text{ ч}^{-1}$ . Анализ исходных веществ и продуктов реакции ( $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO) осуществляли хроматографическим методом (детектор по теплопроводности). Активность катализаторов характеризовали конверсией  $CH_4$ .

## Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены результаты испытаний алюмомарганцевых катализаторов, приготовленных двумя способами, в порядке усложнения их состава модифицирующими добавками в реакции глубокого окисления метана.

Таблица 2. Активность марганцевых катализаторов на  $\gamma-Al_2O_3$  (1 %  $CH_4$  в воздухе,  $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$ )

Номер образца	Элементный состав (способ приготовления)	Конверсия $CH_4$ при температуре, °C					
		400	450	500	550	600	650
1*	LaBaSrMn (I)	0	0	31	64	100	100
2	LaBaSrMn (I)	3	6	31	66	96	100
3	Mn (II)	0	5	46	83	100	100
4	MnBaSr (II)	0	5	46	85	100	100
5	MnLa (II)	9	31	68	95	100	100
6	LaBaSrMn (II)	10	36	67	90	100	100
7	MnCuLaBaSr (II)	11	21	59	90	100	100

\* 2 %  $CH_4$  в воздухе,  $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$ .

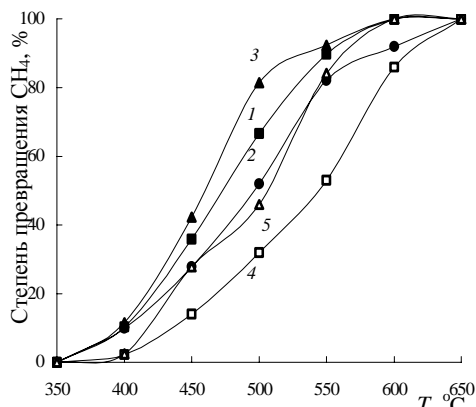
Результаты испытаний модифицированных марганцевых катализаторов на  $\gamma-Al_2O_3$  показали, что усовершенствование способа нанесения активного компонента значительно повышает активность катализатора. Так, температура начала реакции (10 % степени превращения  $CH_4$ ) для образца, приготовленного способом II, составляла 400 °C, а способом I – 470 °C. На 50 °C снижалась и температура достижения 80%-й степени конверсии метана (520 и 570 °C соответственно).

Из сравнения каталитической активности алюмомарганцевых катализаторов, синтезированных способом II последовательным введением модифицирующих добавок *s*-элементов, следует, что усложнение состава катализатора добавками бария, стронция и лантана привело к повышению конверсии метана. Так, при введении лантана (образцы № 7 и 8) температура начала реакции снижалась на 50 °C, а модифицирование образца № 7 барием и стронцием привело к достижению 95%-й степени превращения метана при 550 °C. Модифицирование катализатора оксидом меди (образец № 9) не изменило ни температуру начала реакции, ни температуру достижения 80%-й конверсии метана.

Таким образом, усовершенствование способа приготовления алюмомарганцевого катализатора оказывает большее влияние на каталитические свойства, чем модифицирующие добавки (Ba, Sr, La).

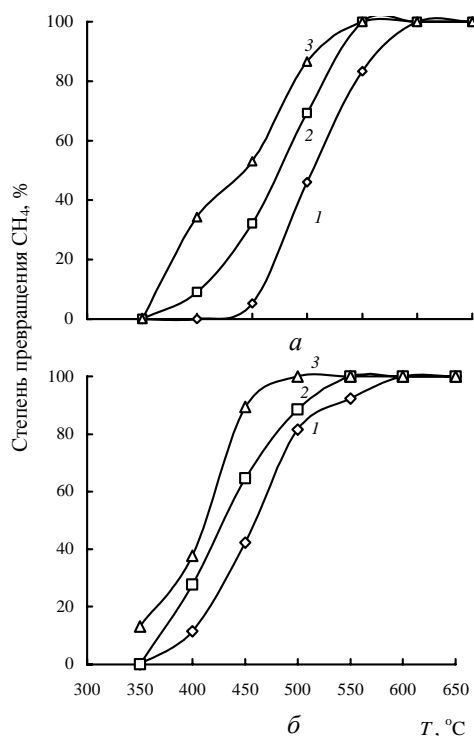
На рис. 1 представлены данные о влиянии природы носителя на температурную зависимость конверсии метана для катализатора MnLaBaSr (II). Так, самая низкая температура начала реакции и достижения 80%-й конверсии  $CH_4$  наблюдалась на образцах, нанесенных на  $\chi-Al_2O_3$  (370 и 490 °C), а также  $\gamma-Al_2O_3$  (400 и 530 °C). Температурные зависимости конверсии метана для образцов на  $\theta-Al_2O_3$  и  $CaH_2BNH-Al(OH)_3$  сдвигаются на 50 °C в высокотемпературную область.

Наименее активен образец на кордиерите, на котором реакция начиналась при 450 °С, а 80%-я конверсия достигалась только при 600 °С. Следовательно, по эффективности носители располагаются в следующей последовательности:  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \geq \text{CaHfCBK-Al(OH)}_3 > \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{кордиерит}$ .



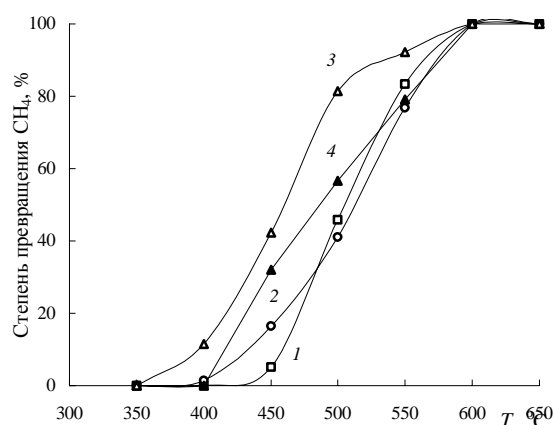
**Рис. 1.** Зависимость степени превращения  $\text{CH}_4$  от температуры (°С) на модифицированных марганцевых катализаторах состава LaBaSrMn, приготовленных на различных типах носителей: 1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 4 – кордиерит, 5 – CaHfCBK+Al(OH)<sub>3</sub>

Несмотря на то что на кордиерите наблюдается наиболее высокая температура начала реакции и полного окисления метана, из него изготавливают блочные носители, выдерживающие высокие газодинамические нагрузки.



**Рис. 2.** Зависимость степени превращения метана от температуры (°С) на  $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{LaBaSrMn}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б) катализаторах при различных объемных скоростях: 1 – 6000, 2 – 3000, 3 – 1000  $\text{ч}^{-1}$

На рис. 2, а, б представлены зависимости степени превращения метана от температуры при разной объемной скорости газового потока для катализаторов  $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{MnLaBaSr}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б). Видно, что при увеличении времени контакта в 6 раз температура начала реакции для обоих катализаторов снижалась, причем в большей степени (до 350 °С) для образца, модифицированного s-элементами. Аналогичная зависимость наблюдалась и для температуры достижения 80%-й конверсии: при объемной скорости, равной 1000  $\text{ч}^{-1}$ , для алюмомарганцевого катализатора она составила 480 °С, для модифицированного образца – 440 °С.



**Рис. 3.** Влияние высокотемпературного прогрева на каталитические свойства образцов:  $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaBaSrMn}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1, 3 – до прокаливания, 2, 4 – после прокаливания)

Важной характеристикой катализаторов сжигания природного газа является термическая устойчивость. После прокаливания при 900 °С в течение 5 ч, имитирующего длительную эксплуатацию катализаторов в условиях высокотемпературного прокаливания, наиболее термостабильными оказались образцы на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 3 показано влияние высокотемпературного прогрева на каталитические свойства образцов (алюмомарганцевого и модифицированного). Видно, что независимо от наличия или отсутствия модифицирующих добавок редкоземельных и щелочноземельных элементов, активность катализаторов, приготовленных по предложенной нами методике (способ II), снизилась не более чем на 15 %.

Таким образом, регулируя условия синтеза нанесенных марганцевых катализаторов (концентрацию используемых солей металлов, температуру и время пропитки), а также введением модифицирующих добавок можно увеличить активность катализаторов в реакции глубокого окисления метана без значительной потери их активности при высокотемпературном прокаливании.

## Литература

1. Parmon. V.N., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., *Perspectives in Catalysis*, Oxford, 1992.
2. Tsyurulnikov P.G., Salnikov V.S., Drozdov V.A. et al., *J. Catal.*, 2001, **198** (1), 164.
3. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., *Проблемы катализа XXI века*, Алматы (Казахстан), 2001.
4. Leanza R., Rosset I., Fabbrini L. et al, *Appl. Catal. B: General*, 2001, **28** (1), 55.
5. Kapteijn A.T., Dick van Langerveld A., Moulijn J.A. et al., *J. Catal.*, 1994, **190** (1), 94.
6. Цикоза Л.М., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., *Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах*, Новосибирск, 2000.
7. Nohman A.K.M., *Catal. Lett.*, 2000, **69** (1), 73.
8. Zarur A., *Nature*, 2000, **403**, 65.
9. Попова Н.М., *Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств*, Москва, Химия, 1993.

Поступила в редакцию 28 ноября 2001 г.

## Вплив природи носія і модифікуючих добавок на каталітичну активність марганцевих катализаторів у реакції глибокого окиснення метану

*Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцерова, С.М. Орлик*

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.*

Вивчено каталітичну активність алюмомарганцевих катализаторів у реакції глибокого окиснення метану. Показано, що, регулюючи умови синтезу катализаторів, природу носія і модифікуючих добавок, можна підвищити конверсію метану без істотної втрати їх активності при високотемпературному прожарюванні.

## Influence of carrier nature and modified additives on catalytic activity of manganese catalysts in methane deep oxidation reaction

*G.R. Kosmambetova, M.R. Kancerova, S.N. Orlyk*

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
31, Nauki Pr., Kyiv, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-62-16, e-mail: orlyk@ukrtel.com.*

The catalytic activity of alumina-manganese catalysts has been investigated in methane deep oxidation reaction. It has been shown that methane conversion could be improved by regulating of catalysts preparation conditions, nature of carrier and modified additives without their significant deactivation at high temperature heating.