

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 541.128.13:541.49

Джафарова С.Т.¹, канд. хим. наук, доцент, **Ахмедов М.М.¹**, чл.-корр. НАНА, докт. хим. наук, проф., **Белоус А.Г.²**, акад. НАНУ, докт. хим. наук, проф., **Пашкова Е.В.²**

¹ **Институт химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку**

пр. Г.Джавида, 29, 1143 Баку, Азербайджан, e-mail: rsevil7@gmail.com

² **Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев**

пр. Академика Палладина, 32/34, 03142 Киев, Украина, e-mail: office@ionc.kiev.ua

Влияние состава и условий термообработки на свойства кобальт-марганцевых оксидных систем в реакции глубокого окисления метана

Приведены результаты исследования влияния состава и условий термообработки Co/Mn оксидных систем на фазовый состав, природу образующихся шпинелей и каталитические свойства в реакции глубокого окисления метана. Установлено влияние степени тетрагональности кристаллических структур на каталитическую активность синтезированных образцов. Результаты исследований позволили определить оптимальный состав эффективного термоустойчивого катализатора, обеспечивающего полную конверсию CH₄ при температуре 500 °С. *Библ. 22, рис. 4, табл. 1.*

Ключевые слова: шпинель, метан, глубокое окисление.

Повышенный интерес к исследованию процесса глубокого окисления метана, являющегося основной частью природного газа, обусловлен и потенциальной опасностью «парникового эффекта» при накоплении его в атмосфере, и активным развитием таких сфер практического применения природного газа, как использование его в стационарных генераторах электрической энергии на основе водородных топливных элементов.

Самыми эффективными катализаторами для глубокого окисления метана являются благородные металлы: платина, палладий, нанесенные на поверхность различных оксидов [1–5].

Однако их высокая стоимость и ряд других причин заставляют исследователей вести поиск альтернативных каталитических систем, активность которых сопоставима с активностью катализаторов на основе благородных металлов. В этом аспекте наибольшее внимание привлекают массивные [6] и сложные оксидные системы [7–11], в частности, марганецсодержащие катализаторы [12–14] и перовскиты [15–18]. Варьированием состава сложных оксидных систем (шпинелей, твердых растворов, перовскитов) можно улучшить их каталитические свойства, термостабильность, устойчивость к ядам и восстановительным средам. Создание и применение

ние эффективных катализаторов на их основе может сократить потребности производства в дорогостоящем и дефицитном исходном сырье (благородных металлах). Это явилось предпосылкой для синтеза кобальт-марганцевых твердых растворов и исследования влияния состава и условий термообработки на их свойства в реакции глубокого окисления метана, что позволяет более обоснованно подойти к выбору катализатора, обладающего требуемым комплексом свойств и предсказать их поведение в различных условиях эксплуатации.

Цель данной работы — исследование влияния соотношения гидроксидов Mn (II) и Co (II), условий их термообработки на фазовый состав, природу образующихся шпинелей и каталитические свойства в реакции глубокого окисления метана.

Экспериментальная часть

Каталитические системы получали термообработкой при разных температурах продуктов совместно осажденных гидроксидов марганца (II) и кобальта (II). Совместное осаждение гидроксидов осуществляли методом быстрого приливания при интенсивном перемешивании смеси 1 N растворов нитратов к 1 N раствору NaOH, взятому в количестве, обеспечивающем в конце осаждения pH маточного раствора 10–11 (полнота совместного осаждения достигается в пределах pH 9,5–13,5). Свежеосажденные и отмытые от маточного раствора осадки сушили в сушильном шкафу при 80–100 °С, а затем прокачивали в интервале температур 300–1200 °С в печи типа КО-14.

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 ($\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, съемка в каждой точке 6 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 Θ) [19] и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [20]. Для идентификации дифракционных кривых РФА использовали базу данных ICSDS.

При расчете параметров кристаллической решетки образующихся шпинелей в экспериментальные значения углов отражений вносились поправки по данным рентгеносъемки монокристаллов LiF. Погрешность определения параметров составляла $\pm 0,0005$ нм для тетрагональных и $\pm 0,0001$ нм для кубических структур.

Активность каталитических систем изучена на лабораторной установке проточного типа. Кварцевый реактор имел внутренний диаметр 0,7 см и длину 20 см. Катализатор объемом 0,1 см³ удерживался в средней части реак-

тора, а полые части над и под слоем катализатора были заполнены кварцевым песком. Реактор помещался в печи марки «СНОЛ». Температура была замерена хромель-копелевой термопарой на выходе из катализатора. Каталитическая активность синтезированных образцов изучена в реакции окисления CH_4 с концентрацией 1,6 % (об.) в газо-воздушной смеси. Состав газовой смеси анализировали на хроматографе марки ЛХМ-80. Активность образцов катализаторов оценена по степени конверсии CH_4 , расчет которой произведен по формуле:

$$X = (\text{CH}_{4\text{вх}} - \text{CH}_{4\text{вых}}) / \text{CH}_{4\text{вх}} \cdot 100 \%$$

Результаты и обсуждение

Результаты исследования влияния соотношения гидроксидов $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2/\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$ и условий их прокаливания на фазовый состав продуктов приведены в таблице. Из нее видно, что при прокаливании образцов в интервале температур 300–1200 °С основной фазой являются фазы Mn-Co шпинелей, которые представляют собой твердые растворы Mn_3O_4 , CoMn_2O_4 , MnCo_2O_4 и Co_3O_4 . В зависимости от соотношений Co/Mn и условий термообработки изменяются соотношения образующихся соединений и, следовательно, степень тетрагональности (c/a). Фазы на основе Mn_3O_4 (или фазы, обогащенные CoMn_2O_4 и Mn_3O_4) характеризуются тетрагональной структурой (T_1) с соотношениями $c/a = 1,14\text{--}1,15$ (образцы 8–11).

Фазы на основе Co_3O_4 (или фазы, обогащенные MnCo_2O_4) характеризуются кубической (К) или тетрагональной фазой (T_2) с малой степенью тетрагональности $c/a = 1,05\text{--}1,015$ (образцы 1–3 и 5 соответственно).

Образцы 5, 7 и 12 характеризуются присутствием двух фаз К + T_2 , T_1 + T_2 и T_1 + T_2 соответственно. В образцах 1, 2, 6 и 11, прокаленных в интервале температур 300–500 °С, кроме шпинельной фазы, фиксируется присутствие второй фазы — CoMnO_3 с гексагональной структурой типа ильменита. Очевидно, в этих образцах часть ионов Mn^{2+} окисляется до Mn^{4+} , что приводит к выделению фазы CoMnO_3 .

При сопоставлении активности образцов 1 и 6 (с соотношением Co : Mn = 2 : 1 и 1 : 2) и их фазового состава видно, что образцы отличаются лишь степенью тетрагональности образующихся шпинелей (соотношением c/a) (рис.1). Полная конверсия метана обеспечивается на образце 1 при 500 °С, что на 110 °С ниже температуры достижения полной конверсии на образце 6. Образцы 1 и 6 характеризуются

Влияние соотношения β -Co(OH)₂/ α -Mn(OH)₂ и условий термообработки на фазовый состав образцов

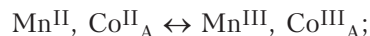
Номер образца	Co/Mn	Температура прокалики, °С	Время прокалики, ч	Фазовый состав	Обозначение фаз	Параметры кристаллической решетки шпинели, нм		
						a	c	c/a
1	2 : 1	500	2	(Co, Mn)(Mn, Co) ₂ O ₄ * CoMnO ₃	T ₂ + CoMnO ₃	0,7981	0,8101	1,015
2	1,75 : 1	500	10	(Co, Mn)(Mn, Co) ₂ O ₄ CoMnO ₃	T ₂ + CoMnO ₃	0,7981	0,8061	1,010
3	1,75 : 1	800	5	(Mn, Co)Co ₂ O ₄	K	0,8309	–	–
4	1,5 : 1	300	9	(Mn, Co)Co ₂ O ₄	K	0,8089	–	–
5	1,5 : 1	800	9	(Mn, Co)Co ₂ O ₄ (Co, Mn)(Mn, Co) ₂ O ₄	K + T ₂	0,8068; 0,7998	0,8397	1,05
6	1 : 2	400	4	(Co, Mn)Mn ₂ O ₄ ; CoMnO ₃	T ₁ + CoMnO ₃	0,8089	0,9302	1,15
7	1 : 2	600	4	(Co, Mn)Mn ₂ O ₄ ; (Co, Mn)(Mn, Co) ₂ O ₄	T ₁ + T ₂	0,8092; 0,8191	0,9265; 0,8600	1,145; 1,05
8	1 : 2	800	5	CoMn ₂ O ₄	T ₁	0,8094	0,9227	1,14
9	1 : 2	900	4	CoMn ₂ O ₄	T ₁	0,8092	0,9225	1,14
10	1 : 2	1200	4	CoMn ₂ O ₄	T ₁	0,8094	0,9227	1,14
11	1 : 1,75	300	9	(Co, Mn)Mn ₂ O ₄ CoMnO ₃	T ₁ + CoMnO ₃	0,8091	0,9305	1,15
12	1 : 1,5	1100	4	(Co, Mn)Mn ₂ O ₄ (Co, Mn)(Mn, Co) ₂ O ₄	T ₁ + T ₂	–	–	–

*На первом месте указана преобладающая фаза.

присутствием двух фаз соответственно: T₂ (с/a = 1,015) + CoMnO₃ и T₁ (с/a = 1,15) + CoMnO₃. Учитывая близость условий термообработки этих образцов (см. таблицу), можно сделать вывод о более высокой каталитической активности твердых растворов на основе Co₃O₄ – MnCo₂O₄ (фаза T₂). Более низкая активность образца 6 согласуется с результатами работы [21], где на индивидуальном катализаторе Mn₃O₄ при температуре 500 °С отмечена лишь 46 %-я конверсия метана.

Сравнение кривых образцов 1 и 6 показывает позитивный вклад фазы CoMnO₃ в их каталитическую активность. В отличие от этих образцов образец 7 характеризуется присутствием двух фаз T₂ + T₁ (с преобладанием T₂), но не содержит CoMnO₃ и проявляет меньшую активность. Существенное снижение каталитической активности тетрагональных образцов 8 и

9 (с/a = 1,14) по сравнению с тетрагональным образцом 6 (с/a = 1,15) обусловлено высокой температурой их термообработки (см. таблицу). Однако, на образце 10, характеризующемся идентичным фазовым составом с образцами 8 и 9, при 700 °С наблюдается полная конверсия метана. Вероятно, с увеличением температуры прокаливания до 1200 °С в структуре CoMn₂O₄ происходит частичное восстановление ионов Mn^{III} до Mn^{II} и перераспределение катионов, способствующее электронному обмену типа:



Электронный обмен между парами разновалентных катионов, располагающихся в кристаллографически эквивалентных узлах решетки, может проходить без значительной энергии активации и существенно повышать каталитическую активность шпинели.

На рис.2 показана температурная зависимость конверсии метана на кобальт-марганцевых оксидных системах при соотношении Co : Mn = 2 : 1; 1,75 : 1; 1,5 : 1 (образцы 1, 2, 4 соответственно), объемной скорости газо-воздушной смеси 9000 ч⁻¹ и в интервале температур 270–630 °С. Образцы 1, 2 имеют идентичный фазовый состав и отличаются лишь длительностью термообработки (см. таблицу). Это сказывается на характере температурной зависимости конверсии CH₄. На обоих образцах полная конверсия обеспечивается при 500 °С, однако 50 и

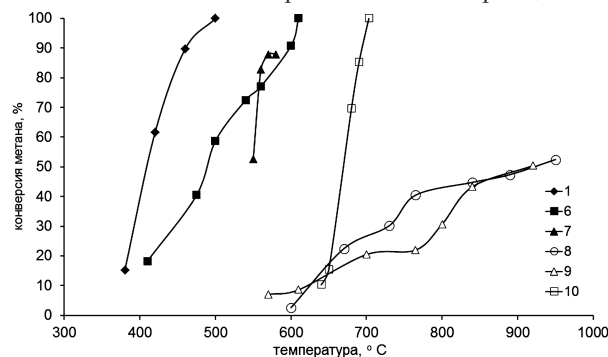


Рис.1. Кривые зависимости конверсии метана от температуры при объемной скорости конверсии 9000 ч⁻¹ (образцы 1, 6–10).

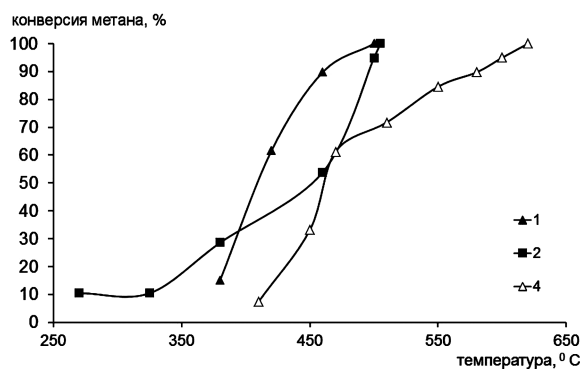


Рис.2. Температурные зависимости конверсии метана на образцах катализаторов с соотношением Co : Mn = 2 : 1; 1,75 : 1; 1,5 : 1 (образцы 1, 2, 4 соответственно).

80 %-я конверсия CH_4 на образце 2 наблюдается при более высокой температуре, что, вероятно, связано с уменьшением величины активной поверхности. Из рис.2 видно, что повышение содержания в составе образцов Co повышает их активность в реакции. В отсутствие фазы CoMnO_3 на образце 4 полная конверсия метана достигается при 630 °C. Приведенные результаты подтверждают положительное влияние на каталитическую активность образцов присутствие фазы CoMnO_3 (см. таблицу).

На образце 3, имеющем фазовый состав, идентичный образцу 4, 38,7 %-я степень конверсии метана наблюдалась при температуре 595 °C, а образец 5 до этой температуры не проявил активности. Такое поведение этих образцов связано с уменьшением активной поверхности катализатора за счет спекания при длительной высокотемпературной обработке.

На рис.3 представлены результаты исследования температурной зависимости конверсии метана на образцах катализаторов с соотношением Co : Mn = 1 : 2; 1 : 1,75; 1 : 1,5 (образцы 10–12 соответственно) при объемной скорости газовой смеси 9000 ч^{-1} и в интервале температур 490–700 °C.

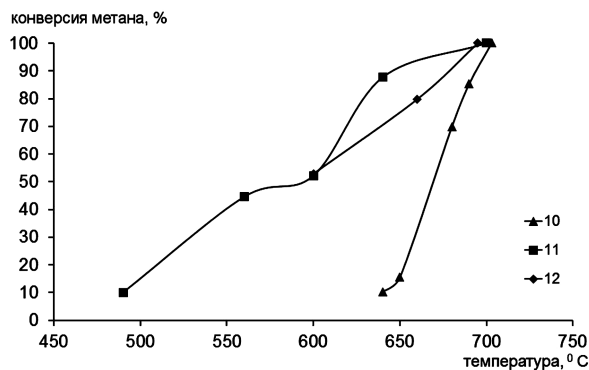


Рис.3. Температурные зависимости конверсии метана на образцах катализаторов с соотношением Co : Mn = 1 : 2; 1 : 1,75; 1 : 1,5 (образцы 10–12).

Сравнение температурных зависимостей конверсии метана на рис.2 и 3 показывает, что увеличение в составе образцов Mn способствует смещению их активностей в высокотемпературную область. Полная конверсия метана на образцах 10–12 наблюдается при температуре 700 °C. Характер температурных кривых конверсии метана на этих образцах дополнительно подтверждает вывод относительно повышения каталитической активности в присутствии CoMnO_3 , о чем свидетельствует проявление образцом 11 наилучшей активности.

На рис.4 показана температурная зависимость конверсии метана от объемной скорости газового потока на самом активном образце (образец 1). Небольшое увеличение объемной скорости до 9473 ч^{-1} незначительно влияет на активность катализатора. Ужесточение реакционных условий (увеличение газовой нагрузки на

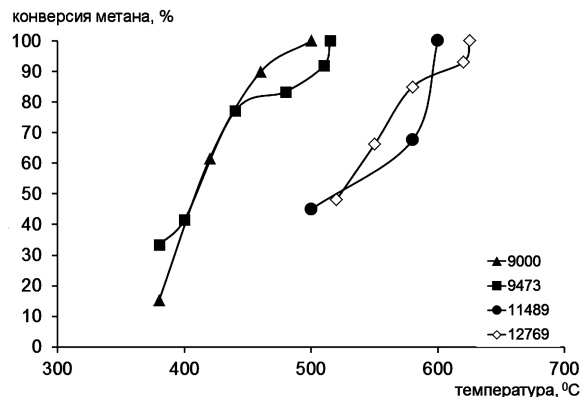


Рис.4. Температурные зависимости конверсии метана на образце 1 от объемной скорости газового потока.

катализатор до 12769 ч^{-1}) способствует смещению активности в высокотемпературную область, что связано с уменьшением времени контакта реагентов.

Для теоретического объяснения высокой каталитической активности Mn–Co твердых растворов со структурой шпинелей нужно остановиться на особенностях их структуры и электронных свойств. Шпинели отличаются от других оксидов легкостью перестройки структуры, наличием в ней дефектов и особым механизмом электронного обмена — «перескока» электронов между соседними ионами [22]. Co^{III} в октаэдре находится в сильном поле лигандов (конфигурация t_{2g}^6) и имеет максимальную энергию стабилизации кристаллическим полем. При переносе электрона в результате окислительно-восстановительного процесса, который облегчается присутствием катиона Mn, Co^{III} переходит в Co^{II} . После осуществления каталитического цикла система возвращается в устойчивое

состояние Co^{III} . Такой электронный обмен позволяет передать заряд адсорбированной молекуле кислорода и превратить ее в активный ион-радикал, окисляющий органическую молекулу – метан. Устойчивость основной решетки и наличие в ней ионов металла в различных окисленных состояниях обеспечивает подвод электронов, необходимый для осуществления окислительно-восстановительной реакции.

Выводы

Исследовано влияние соотношения гидроксидов Mn (II) и Co (II) и условий их термообработки на фазовый состав и природу образующихся шпинелей.

Показано, что при соотношении Co/Mn в пределах (2 : 1)–(1,5 : 1) образуются Mn-Co шпинели с кубической или с незначительным тетрагональным искажением ($c/a = 1,01\text{--}1,05$) кристаллическими структурами. При соотношении Co/Mn в пределах (1 : 2)–(1 : 1,5) формируются тетрагональные шпинели ($c/a = 1,14\text{--}1,15$).

Исследована каталитическая активность полученных Co–Mn шпинелей в реакции глубокого окисления метана. Установлено, что шпинель с небольшим тетрагональным искажением кубической решетки ($c/a = 1,015$), полученная при низких температурах (500 °C), более активна, чем тетрагональная шпинель ($c/a = 1,15$), полученная в аналогичных условиях.

На первом катализаторе при объемной скорости 9000 ч⁻¹ 100 %-я конверсия метана обеспечивается при температуре 500 °C, а на втором – при 610 °C.

Отмечено образование фазы CoMnO_3 со структурой ильменита при низкотемпературной термообработке (300–500 °C) шпинели и установлено ее позитивное влияние на каталитическую активность Co–Mn шпинелей. Показано повышение активности образцов катализаторов при обогащении состава шпинели Co.

Синтезированная Co–Mn шпинель с небольшим тетрагональным искажением кубической решетки ($c/a = 1,015$) является эффективным катализатором реакции глубокого окисления метана, существенно дешевле катализаторов на основе благородных металлов и может явиться перспективным кандидатом в катализаторы для водородных топливных элементов.

Список литературы

1. Beck Irene E., Bukhtiyarov Valerii I., Pakharukov Ilya Yu. Platinum nanoparticles on Al_2O_3 : Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation // J. Catal. – 2009. – Vol. 268, № 2. – P. 60–67.
2. Castellazzi Paola, Groppi Gianpiero, Forzatti Pio, Baylet Alexandre, Marecot Patrice, Duprez Daniel. Role of Pd loading and dispersion on redox behaviour and CH_4 combustion activity of Al_2O_3 supported catalysts // Catal. Today. – 2010. – Vol. 155, № 2. – P. 18–26.
3. Colussi Sara, Arosio Fabrizio, Montanari Tania, Busca Guido, Groppi Gianpiero, Trovarelli Alessandro. Study of sulfur poisoning on Pd/ Al_2O_3 and Pd/ CeO_2 / Al_2O_3 methane combustion catalysts // Catal. Today. – 2010. – Vol. 155, № 2. – P. 59–65.
4. Amairia C., Fessi S., Ghorbel A., Rives A. Methane oxidation behaviour over sol-gel derived Pd/ Al_2O_3 – ZrO_2 materials: Influence of the zirc // J. Mol. Catal. A. – 2010. – Vol. 332, № 2. – P. 25–31.
5. Lee Min Jung, Kim Nam Il. Experiment on the effect of Pt-catalyst on the characteristics of a small heat-regenerative CH_4 -air premixed combustor // Appl. Energy. – 2010. – Vol. 87, № 1. – P. 3409–3416.
6. Kim Sang Chai, Shim Wang Geun. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts // Appl. Catal. B. – 2010. – Vol. 98, № 4. – P. 180–185.
7. Zhang Yujuan, Deng Jiguang, Zhang Lei, Qiu Wenge, Dai Hongxing, He Hong. AuO_x / $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$ nano-sized catalysts active for the oxidation of methane // Catal. Today. – 2008. – Vol. 139, № 2. – P. 29–36.
8. Ченгвен Лю, Лайтао Луо, Ксун Лу. Приготовление мезопористых смешанных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ и их каталитические свойства в реакции горения метана // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 707–712.
9. Thaicharoensutcharittham Somsak, Meeyoo Vissanu, Kitiyanan Boonyarach, Rangsunvigit Pramoch, Rirksonboon Thirasak. Catalytic combustion of methane over NiO/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ catalyst // Catal. Commun. – 2009. – Vol. 10, № 5. – P. 673–677.
10. Van Vegten Niels, Baidya Tinku, Krumeich Frank, Kleist Wolfgang, Baiker Alfons. Flame-made $\text{MgAl}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Mn, Fe, Co) mixed oxides: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion // Appl. Catal. B. – 2010. – Vol. 97, № 4. – P. 398–406.
11. Zhang Xiao-Fei, Hu Rui-Sheng, Gao Guan-Jun, Meng He, Su Hai-Quan. Influence of Two Complexants on Structure and Performance of Ce–Sn–O Complex Oxides // Wuli huaxue xuebao. – 2007. – Vol. 23. – № 5. – P. 659–663.
12. Shi Li-Min, Chu Wei, Zheng Li-Na, Chen Mu-Hua, Qu Fen-Fen, Luo Shi-Zhong. Low-temperature Catalytic Combustion of Methane over Modified MnO_x – CeO_2 Mixed Oxide Catalysts // Gaodeng xue xiao huaxun xuebao. – 2007. – Vol. 28. – № 6. – P. 1178–1180.
13. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x / Al_2O_3 для процессов глубокого окисления углеводов // Рос. хим. журн. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 133–139.

14. Han Yi-Fan, Ramesh Kanaparthi, Chen Luwei, Widjaja Effendi, Chilukoti Srilakshmi, Chen Fengxi. Observation of the reversible phase-transformation of α - Mn_2O_3 nanocrystals during the catalytic combustion of methane by in situ Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111, № 7. – P. 2830–2833.
15. Gao Zhiming, Wang Ruiyan Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ oxide prepared by the urea decomposition method // *Appl. Catal. B.* – 2010. – Vol. 98, № 4. – P. 147–153.
16. Kucharczyk Barbara, Tylus Wlodzimierz. Partial substitution of lanthanum with silver in the $LaMnO_3$ perovskite : Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation // *Appl. Catal. A.* – 2008. – Vol. 335, № 1. – P. 28–36.
17. Wu-Laitao Luo Yuehui, Liu Wei. Combustion synthesis and characterization of porous perovskite catalysts // *J. Chem. Sci.* – 2007. – Vol. 119, № 3. – P. 237–241.
18. Chiarello Gian Luca, Rossetti Penia, Forni Lucio Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion // *J. Catal.* – 2005. – Vol. 236, № 2. – P. 251–261.
19. Certificate of Analysis Standart Ref. Material, 1976
20. Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology. 1991. P. 1-4
21. Канцерова М.Р. Влияние наноразмерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных систем в реакции глубокого окисления метана : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 2005. – 24 с.
22. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. – М. : Химия, 1985. – 192 с.

Поступила в редакцию 16.12.13

Джафарова С.Т.¹, канд. хім. наук, доцент,
Ахмедов М.М.¹, чл.-кор. НАНА, докт. хім. наук, проф.,
Белоус А.Г.², акад. НАНУ, докт. хім. наук, проф., **Пашкова Е.В.²**

¹ *Інститут хімічних проблем ім. акад. М.Ф. Нагієва НАН Азербайджана, Баку*

просп. Г. Джавида, 29, 1143 Баку, Азербайджан, e-mail: rsevil7@gmail.com

² *Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України, Київ*

просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна, e-mail: office@ionc.kiev.ua

Вплив складу та умов термообробки на властивості кобальт-марганцевих оксидних систем у реакції глибокого окиснення метана

Наведено результати дослідження впливу складу та умов термообробки Co/Mn оксидних систем на фазовий склад, природу шпинелей, що утворюються, та каталітичні властивості у реакції глибокого окиснення метану. Встановлено вплив ступеня тетрагональності кристалічних структур на каталітичну активність синтезованих зразків. Результати досліджень дали змогу визначити оптимальний склад ефективного термостійкого каталізатора, який забезпечує повну конверсію CH_4 при температурі $500\text{ }^\circ\text{C}$. *Бібл. 23, рис. 4, табл. 1.*

Ключові слова: шпинель, метан, глибоке окиснення.

Jafarova S.T.¹, Candidate of Chemical Science,
Ahmadov M.M.¹, Corresponding Member of Azerbaijan National Academy of
 Science, Doctor of Chemical Science, Professor,
Belous A.G.², Academician of NAS of Ukraine, Doctor of Chemical Science,
 Professor, **Pashkova E.V.²**

¹ **M.F.Nagiyev Institute of Chemical Problems of the Azerbaijan National Academy of Science, Baku**

29, H. Javid ave., 1143 Baku, Azerbaijan, e-mail: rsevil7@gmail.com

² **Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Science, Kiev**

32/34, Acad. Palladina ave., 03142 Kiev, Ukraine, e-mail: office@ionc.kiev.ua

The Influence of the Composition and Conditions of Heat treatment of Co/Mn oxide Systems on its Properties in Reaction of Deep Oxidation of Methane

The results of research of influence of composition and conditions of heat treatment of Co/Mn oxide systems on its phase structure, the nature of being formed spinels and catalytic properties in reaction of deep oxidation of methane, were given. Influence of tetragonality degree of crystal structures on catalytic activity of the synthesized samples was established. Results of researches allowed to define optimum structure of the effective heat-resistant catalyst, which provides full conversion of CH₄ at the temperature of 500 °C. *Bibl. 23, Fig. 4, Table 1.*

Key words: spinel, methane, deep oxidation.

References

1. Beck Irene E., Bukhtiyarov Valerii I., Pakharukov Ilya Yu. Platinum nanoparticles on Al₂O₃: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation. *J. Catal.*, 2009, 268 (2), pp. 60–67.
2. Castellazzi Paola, Groppi Gianpiero, Forzatti Pio, Baylet Alexandre, Marecot Patrice, Duprez Daniel. Role of Pd loading and dispersion on redox behaviour and CH₄ combustion activity of Al₂O₃ supported catalysts. *Catal. Today*, 2010, 155 (2), pp. 18–26.
3. Colussi Sara, Arosio Fabrizio, Montanari Tania, Busca Guido, Groppi Gianpiero, Trovarelli Alessandro. Study of sulfur poisoning on Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ methane combustion catalysts. *Catal. Today*, 2010, 155 (2), pp. 59–65.
4. Amairia C., Fessi S., Ghorbel A., Rives A. Methane oxidation behaviour over sol-gel derived Pd/Al₂O₃-ZrO₂ materials: Influence of the zirc. *J. Mol. Catal. A*, 2010, 332 (2), pp. 25–31.
5. Lee Min Jung, Kim Nam Il. Experiment on the effect of Pt-catalyst on the characteristics of a small heat-regenerative CH₄-air premixed combustor. *Appl. Energy*, 2010, 87 (1), pp. 3409–3416.
6. Kim Sang Chai, Shim Wang Geun. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Appl. Catal. B*, 2010, 98 (4), pp. 180–185.
7. Zhang Yujuan, Deng Jiguang, Zhang Lei, Qiu Wenge, Dai Hongxing, He Hong. AuO_x/Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂ nano-sized catalysts active for the oxidation of methane. *Catal. Today*, 2008, 139 (2), pp. 29–36.
8. Chengven Lju, Lajtao Luo, Ksun Lu. Preparation of the mesoporous mixed Ce_{1-x}Fe_xO₂ oxides and their catalytic properties in reaction of burning of methane. *Kinetika i katalis*, 2008, 49 (5), pp. 707–712. (Рус.)
9. Thaicharoensutcharittham Somsak, Meeyoo Vissanu, Kitiyanan Boonyarach, Rangsunvigit Pramoch, Rirksoomboon Thirasak Catalytic combustion of methane over NiO/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst. *Catal. Commun.*, 2009, 10 (5), pp. 673–677.
10. Van Vegten Niels, Baidya Tinku, Krumeich Frank, Kleist Wolfgang, Baiker Alfons. Flame-made MgAl_{2-x}M_xO₄ (M = Mn, Fe, Co) mixed oxides: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion. *Appl. Catal. B*, 2010, 97 (4), pp. 398–406.
11. Zhang Xiao-Fei, Hu Rui-Sheng, Gao Guan-Jun, Meng He, Su Hai-Quan. Influence of Two Complexants on Structure and Performance of Ce-Sn-O Complex Oxides. *Wuli huaxue xuebao*, 2007, 23 (5), pp. 659–663. (China)
12. Shi Li-Min, Chu Wei, Zheng Li-Na, Chen Mu-Hua, Qu Fen-Fen, Luo Shi-Zhong. Low-temperature Catalytic Combustion of Methane over Modified MnO_x-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts. *Gaodeng xuexiao huaxun xuebao*, 2007, 28 (6), pp. 1178–1180. (China)
13. Cyrul'nikov P.G. Effect of thermoactivation in catalytic MnO_x/Al₂O₃ systems for processes of deep

- oxidation of hydrocarbons. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 2007, 51 (4), pp. 133–139. (Rus.)
14. Han Yi-Fan, Ramesh Kanaparthi, Chen Luwei, Widjaja Effendi, Chilukoti Srilakshmi, Chen Fengxi. Observation of the reversible phase-transformation of α - Mn_2O_3 nanocrystals during the catalytic combustion of methane by in situ Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 2007, 111 (7), pp. 2830–2833.
 15. Gao Zhiming, Wang Ruiyan. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ oxide prepared by the urea decomposition method. *Appl. Catal. B*, 2010, 98 (4), pp. 147–153.
 16. Kucharczyk Barbara, Tylus Wlodzimierz. Partial substitution of lanthanum with silver in the $LaMnO_3$ perovskite : Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation. *Appl. Catal. A*, 2008, 335 (1), pp. 28–36.
 17. Wu-Laitao Luo Yuehui, Liu Wei. Combustion synthesis and characterization of porous perovskite catalysts. *J. Chem. Sci.*, 2007, 119 (3), pp. 237–241.
 18. Chiarello Gian Luca, Rossetti Ilenia, Forni Lucio. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. *J. Catal.*, 2005, 236 (2), pp. 251–261.
 19. Certificate of Analysis Standart Ref. Material, 1976.
 20. Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg *National Institute of Standards and Technology*, 1991, pp. 1–4.
 21. Kancerova M.R. Vlijanie nanorazmernogo faktora na kataliticheskie svoystva slozhnyh oksidnyh sistem v reakcii glubokogo okislenija metana : Dis. kand. him. nauk, Kiev, 2005, 145 p. (Ukr.)
 22. Alhazov T.G., Margolis L.Ja. Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshhestv. Moscow : Himija, 1985, 192 p. (Rus.)

Received December 16, 2013

УДК 661.96:661.993

Котов В.Г., канд. техн. наук, **Святенко А.М.**, канд. техн. наук,
Ховавко А.И., канд. техн. наук, **Небесный А.А.**, **Филоненко Д.С.**

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: neba79@gmail.com

Термодинамика процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода

Рассмотрена система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, при разных температурах и содержании водорода в исходной смеси $CO + H_2$. Показано, что с повышением содержания водорода количество углерода, образовавшегося в равновесной системе в расчете на 1 м^3 исходной смеси $CO + H_2$, снижается. При содержании водорода более 57 % на кривой зависимости выхода углерода от температуры появляется максимум, а при содержании водорода свыше 83 % процесс углеродообразования прекращается полностью при любой температуре. Выход углерода в зависимости от содержания водорода в расчете на 1 м^3 монооксида углерода, находящегося в смеси с водородом, также имеет максимум, который (в зависимости от температуры) находится в диапазоне концентраций водорода от 33 до 40 %. В этом случае происходит перераспределение углерода в системе в сторону максимального его накопления в твердой фазе. С повышением содержания водорода степень развития реакции диспропорционирования углерода понижается, а роль реакции $H_2 + CO = H_2O + C$ возрастает. В результате с повышением содержания водорода степень превращения монооксида углерода понижается. *Библ.7, рис. 4, табл. 1.*

Ключевые слова: монооксид углерода, водород, реакции углеродообразования и метанирования, выход углерода.