

УДК 544.478.13 + 544.478.32

С.Н. Орлик, С.А. Соловьев, А.Ю. Капран, М.Р. Канцерова,
П.И. Кириенко, Е.В. Губарени

СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПРОДУЦИРУЮЩЕГО И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
Проспект Науки, 31, Киев, 03028, Украина, E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Представлены результаты исследований, направленных на создание высокопроизводительных наноконкомпозитных катализаторов нового поколения, в том числе на структурированных носителях, с высокими эксплуатационными характеристиками для ряда процессов продуцирующего и экологического катализа (риформинг метана и метанола с получением водорода (синтез-газа), эпоксидирование этилена оксидом азота(I), глубокое окисление метана, трехкомпонентные превращения ($CO/NO_x/C_nH_m$), $DeNO_x$ -процессы). Показано влияние модифицирования оксидами щелочных и редкоземельных металлов, роль промоторов, оптимального сочетания окислительно-восстановительных и кислотных характеристик поверхности катализаторов на основе оксидов переходных металлов в регулировании и оптимизации их функциональных свойств.

Ключевые слова: катализаторы на структурированных носителях, модифицирование, метан, метанол, риформинг, глубокое окисление, эпоксидирование этилена, трехкомпонентные превращения ($CO/NO_x/C_nH_m$), $DeNO_x$ -процессы, промотирование

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых и усовершенствование существующих технологий твердых катализаторов для процессов продуцирующего катализа и защиты окружающей среды актуально в мировом масштабе. Поиск новых каталитических материалов с особыми характеристиками (стабильности, минимальными ограничениями тепло- и массопереноса, многофункциональности действия) привел к разработке так называемых *структурированных катализаторов* (монолитных, мембранных, волокнистых и тканевых). Между *макрмасштабным уровнем дизайна* (химического конструирования общей структуры) катализатора и *уровнем молекулярного масштаба* (механизм реакции на активных центрах) в последнее десятилетие возникает третий уровень дизайна как критический фактор в разработке катализаторов – *наномасштабный уровень* [1]. Исследования наномасштабного уровня твердых катализаторов включают ряд аспектов, например, наноструктура активных частиц (размер, © С.Н. Орлик, С.А. Соловьев, А.Ю. Капран, М.Р. Канцерова, П.И. Кириенко, Е.В. Губарени, 2015

структура, дефекты наноразмерных оксидов или металлических частиц), их реакционная способность, стабилизация таких частиц на протяжении каталитической реакции; взаимодействие между наночастицами и носителем, зависимость каталитических свойств (активности, селективности) наноматериалов от их размерных характеристик, стабильности активного компонента на носителе, стойкости к действию высоких температур и каталитических ядов.

Вместе с тем, с учетом принципа «пространственной организации катализа на микроуровне» сложный катализатор сочетает пространственно-разделенные функции, различные фазы катализатора ускоряют разные стадии процесса [2]. Задача состоит в рациональном расположении активных центров на поверхности катализатора для достижения синергетического эффекта его составных компонентов. При создании катализаторов нового поколения это означает переход от полуэмпирических подходов к целенаправленному конструированию пространственно-

организованных структур с заданными функциональными свойствами.

В отделе каталитических окислительно-восстановительных процессов Института физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины особое внимание уделяется созданию структурированных катализаторов, в частности, нанесенных на блочные носители сотовой структуры. Поэтому в настоящей работе продемонстрировано применение принципов структурно-функционального дизайна таких катализаторов для процессов как продуцирующего катализа (эпоксидирование этилена, получение водородного топлива (синтез-газа) риформингом метана и метанола), так и процессов экологического катализа – глубокого окисления метана, трехкомпонентных превращений ($\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$), DeNO_x -процессов. Основное внимание сосредоточено на особенностях синтеза вторичного носителя, импрегнирования модифицирующих (стабилизирующих) добавок, оксидов переходных металлов; промотировании, регулировании кислотных свойств поверхности катализаторов с целью оптимизации их функциональных свойств.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ НА МАТРИЦАХ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ КОРДИЕРИТА

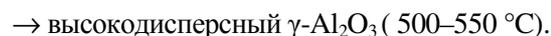
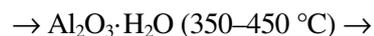
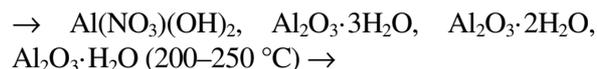
Одним из основных направлений исследований при создании новых катализаторов является уменьшение содержания в их составе дорогостоящих компонентов, в первую очередь – металлов платиновой группы. Это может быть достигнуто рядом методов, в частности, путем диспергирования активных компонентов на поверхности носителя с высокой удельной поверхностью. Ниже представлены результаты исследований по разработке метода нанесения и стабилизации слоя вторичного носителя на поверхности керамических блочных матриц сотовой структуры с целью создания на их основе эффективных катализаторов для процессов экологического и продуцирующего катализа.

Перспективными материалами для изготовления керамических блочных носителей катализаторов являются природные или синтетические алюмосиликаты – кордиериты [3–5]. Синтез структуры кордиерита происходит при высоких температурах, порядка 1300–1400 °С. При этом достигаются

необходимые значения коэффициента термического расширения и прочностные характеристики блочных структур, но их удельная поверхность невелика, как правило, не превышает 0,2–0,5 м²/г. Развитие поверхности осуществляется путем нанесения на исходную матрицу слоя подложки – вторичного носителя [6]. Наиболее часто роль подложки выполняют Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и другие термостабильные оксиды с достаточно большой удельной поверхностью [5].

В качестве каркаса катализаторов использовали керамические блочные носители сотовой структуры из синтетического кордиерита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), разработанные и изготовленные в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, с размером ячеек 1,0×1,0 мм и толщиной стенки 0,2 мм. Материалом вторичного носителя был выбран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который характеризуется развитой пористой структурой, определенной термической устойчивостью и химической инертностью [3, 4].

Известно, что характеристики пористой структуры оксида алюминия во многом зависят от условий синтеза и природы прекурсоров [7]. Для нанесения Al_2O_3 на поверхность керамических блочных матриц из кордиерита была разработана методика, основанная на использовании буферного коллоидного раствора нитрата и оксонитрата алюминия [8]. Основными компонентами в составе композиций, которые используются для формирования слоя вторичного носителя в виде оксида алюминия на поверхности керамических матриц, являются оксонитраты алюминия различного состава. Схема процесса разложения нитрата алюминия – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [9]:



Образование оксонитратов алюминия происходит в интервале температур 140–180 °С. Общую формулу этих соединений можно представить как $\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $l=1\text{--}2$;

$m=1-2$; $n=0-2$. Значения индексов l , m и n зависят от температуры, продолжительности процесса синтеза и парциального давления паров воды в зоне реакции. Оптимальным для нанесения мелкодисперсного оксида алюминия является раствор с pH 3.5–4.0, плотностью 1.348 г/см³, содержанием солей алюминия (в пересчете на Al₂O₃) 0.15 г/см³ [8]. Нанесение вторичного носителя на поверхность керамических матриц сотовой структуры осуществляли пропиткой по влагоемкости с последующей сушкой при 150–200 °С и прокаливанием при 550 °С на воздухе. Кратность пропитки варьировали от 1 до 3. Термообработка в этих условиях обеспечивала формирование на поверхности исходной матрицы слоя вторичного носителя в виде γ -Al₂O₃.

Величина удельной поверхности исходных керамических блочных носителей, которую определяли методом тепловой десорбции аргона, составляет 0.42 м²/г. Однократная пропитка раствором солей алюминия обеспечивает нанесение γ -Al₂O₃ в количестве 6.3 % (от массы исходного носителя) и увеличение

удельной поверхности до 8.2 м²/г; двукратная – 10.2 % γ -Al₂O₃ и удельную поверхность 12.2 м²/г; трехкратная – 14.4 % γ -Al₂O₃ и удельную поверхность 16.5 м²/г. Специальными опытами установлено, что после нанесения γ -Al₂O₃ в количестве 14.5 % пористость образцов, которую определяли методом адсорбции паров воды, снижается от 19.4 до 12.9 %.

На рис. 1 видно, что материал имеет развитую пористую структуру. Стенки каналов являются морфологически прямолинейными, их толщина одинакова по всему сечению образцов, для стенок характерна соосность, стыки пересечения ячеек скруглены.

Увеличение термической устойчивости метастабильных форм оксида алюминия может быть достигнуто при введении модифицирующих добавок оксидов редкоземельных элементов (La₂O₃, CeO₂, Y₂O₃) (ОРЗЭ) [10, 11]. Модифицирование фазы оксида алюминия оксидами редкоземельных металлов осуществляли путем введения в раствор солей алюминия, азотнокислых солей церия и лантана в определенных количествах.

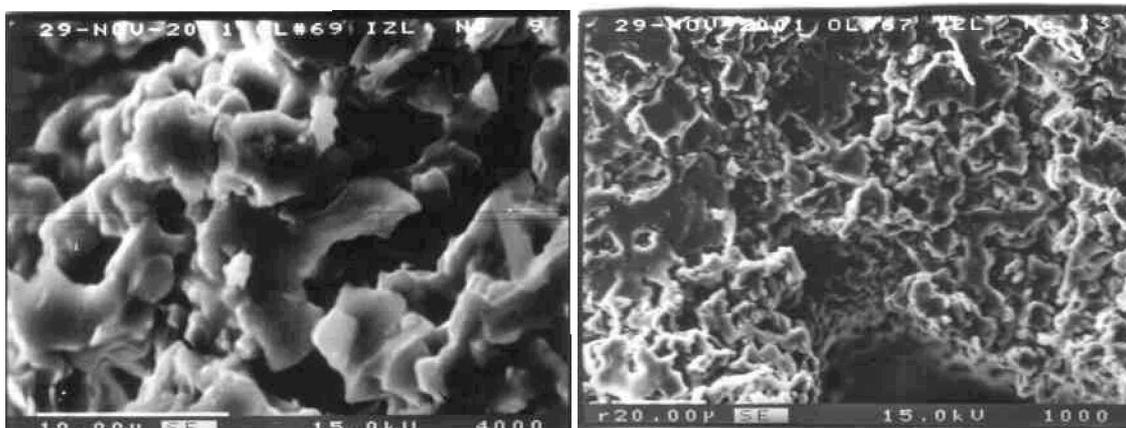


Рис. 1. Электронные микрофотографии керамических блочных матриц с покрытием из γ -Al₂O₃ (14.5%): а – $\times 1000$, б – $\times 4000$ (СЭМ, САМЕСА SX-50)

Анализ данных табл. 1 показывает, что термостабильность смешанных систем (La₂O₃+CeO₂)/Al₂O₃ (обр. 5, 6) практически не превышает термическую устойчивость системы La₂O₃/Al₂O₃ (обр. 2, 3). По-видимому, оксид лантана более эффективен по сравнению с оксидом церия в увеличении термической устойчивости низкотемпературных модификаций Al₂O₃, что согласуется с данными литературы [12]. Следует также отметить, что

существует определенный диапазон концентраций ОРЗЭ, в котором достигается максимальный термостабилизационный эффект. Увеличение содержания оксида лантана от 2.0 % (обр. 2) до 5.0 % (обр. 3) не приводит к возрастанию $S_{уд}$ Al₂O₃ и повышению его термической устойчивости.

Фазовый состав вторичного носителя исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М, монохроматизированное

(никелевый фильтр) CuK_α -излучение). Оксид алюминия, синтезированный по применяемой методике [6], после прокаливания при 550 °С является рентгеноаморфным с размером частиц менее 2 нм; по данным [12], при этой температуре происходит формирование фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такое доминирование аморфной

структуры можно объяснить наличием в образце нитрат-анионов, которые стабилизируют это состояние [12, 13]. Формирование кристаллической структуры происходит при более высоких температурах, что может быть связано с полным удалением нитрат-анионов.

Таблица 1. Влияние природы модифицирующей добавки ОРЗЭ на удельную поверхность Al_2O_3

Образец	Содержание модифицирующих добавок, % масс.		$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) после термообработки при температурах, °С			
	CeO_2	La_2O_3	550	700	850	1000
1	0	0	176	167	142	10
2	0	2.0	176	153	142	86
3	0	5.0	132	144	112	62
4	5.0	0	166	180	130	20
5	5.0	2.5	124	160	124	69
6	2.5	5.0	142	149	112	56

Как видно из рис. 2, образцы оксида алюминия, модифицированные оксидами лантана и церия, после термической обработки при 550, 700 и 850 °С находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 850 °С (рис. 2 а, 1–4), наблюдаются лишь слабые широкие гало при $2\theta=28.6$ и 38.5° , а также широкий слабый рефлекс при $2\theta=65.9^\circ$, которые отвечают структурному мотиву $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В явном виде кристаллизация компонентов исследованных систем происходит при температуре 1000 °С (рис. 2 б). Так, дифрактограмма лантансодержащего образца после прокаливания при 1000 °С (рис. 2 б, 1) аналогична дифрактограмме оксида алюминия без модифицирующих добавок (850 °С) и соответствует фазе мелкодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение концентрации La_2O_3 от 2 % (рис. 2 б, 1) до 5 % (рис. 2 б, 2) приводит к снижению интенсивности характеристических полос $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для образцов, модифицированных смесью ОРЗЭ (табл. 1, обр. 5 и 6), на фоне дифракционной картины оксида алюминия, проявляются рефлексы, характерные для CeO_2 ($2\theta=28.4$; 32.8 ; 47.4 ; 56.2 ; 76.5 ; 78.9 ; 88.4°), как это видно из дифрактограмм 3 и 4 (рис. 2 б). Прокаливание образца $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1000 °С приводит к выделению фазы оксида церия с одновременным переходом части $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, 5) как и в случае немодифицированного

оксида алюминия. Это объясняет меньшее значение $S_{\text{уд}}$ церийсодержащего образца (табл. 1, обр. 4) по сравнению с лантансодержащим после термообработки при 1000 °С (табл. 1, обр. 2, 3).

Как видно из табл. 2, начальные участки изотерм адсорбции метанола на изученных образцах описываются одночленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) с параметрами – объемом микропор (W_0) и характеристической энергией адсорбции (E_0), которые находятся, соответственно, в пределах $0.032\text{--}0.209 \text{ см}^3/\text{г}$ и $18.4\text{--}26.0 \text{ кДж/моль}$. Доля мезопор, которую оценивали по разности между общим объемом пор и рассчитанным (ТОЗМ) объемом микропор, составляет $0.01\text{--}0.23 \text{ см}^3/\text{г}$ [13].

Характер изменения параметров пористой структуры образцов Al_2O_3 , прокаленных при различных температурах (обр. 1–3) показывает, что при повышении температуры термической обработки от 550 до 1000 °С наблюдается уменьшение общего объема как микро-, так и мезопор при возрастании их эффективного радиуса (r_{eff}), а также тенденция к уменьшению значения характеристической энергии адсорбции E_0 для микропор.

Введение оксидов редкоземельных элементов (обр. 4–11) замедляет процесс спекания оксида алюминия даже при высоких температурах. Об этом свидетельствует относительно небольшие изменения парамет-

ров микро- и мезопор для модифицированных ОРЗЭ образцов оксида алюминия при увеличении температуры прокаливания от 550 до 1000 °С. Максимальный термостабилизирующий эффект достигается для образца с оптимальным содержанием оксидов церия и лантана (обр. 9–11). ОРЗЭ изменяют

структурно-адсорбционные свойства Al_2O_3 , способствуя, как видно из табл. 2, увеличению объема мезопор и уменьшению объема микропор, а также стабилизируют активные адсорбционные центры оксида алюминия, о чем свидетельствуют более высокие значения E_0 для модифицированных образцов оксида алюминия.

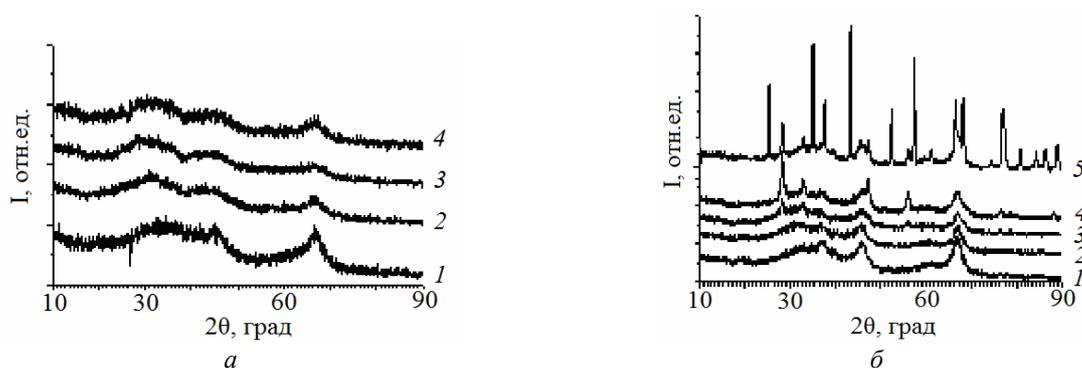


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Al_2O_3 , модифицированных ОРЗЭ, после термообработки при 850 °С (а) и 1000 °С (б): 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3/2\% \text{La}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{La}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3/(5\% \text{La}_2\text{O}_3+2.5\% \text{CeO}_2)$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3/(2.5\% \text{La}_2\text{O}_3+5\% \text{CeO}_2)$, 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{CeO}_2$

Таблица 2. Сорбционно-структурные параметры (по метанолу) образцов оксида алюминия, модифицированных CeO_2 и La_2O_3 и прокаленных при 550, 850 и 1000 °С

Образец состава (% масс.) и температура прокаливания, °С	Параметры микропор по уравнению ТОЗМ*/		Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	r_{eff} , Å	Суммарный объем пор при $P/P_s=0.97$, $\text{см}^3/\text{г}$
	W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	E_0 , кДж/моль			
1 Al_2O_3 , 550°	0.209	21.2	0.116	24.8	0.325
2 Al_2O_3 , 850°	0.195	21.3	0.064	31.2	0.259
3 Al_2O_3 , 1000°	0.059	18.4	0.01	51.0	0.069
4 $\text{Al}_2\text{O}_3/5.0\text{La}_2\text{O}_3$, 550°	0.091	26.0	0.220	25.5	0.311
5 $\text{Al}_2\text{O}_3/5.0\text{La}_2\text{O}_3$, 1000°	0.037	25.0	0.188	32.0	0.225
6 $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\text{CeO}_2/5.0\text{La}_2\text{O}_3$, 550°	0.071	25.3	0.172	25.2	0.243
7 $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\text{CeO}_2/5.0\text{La}_2\text{O}_3$, 850°	0.058	25.4	0.196	30.5	0.254
8 $\text{Al}_2\text{O}_3/2.5\text{CeO}_2/5.0\text{La}_2\text{O}_3$, 1000°	0.032	24.5	0.153	33.5	0.185
9 $\text{Al}_2\text{O}_3/5.0\text{CeO}_2/2.5\text{La}_2\text{O}_3$, 550°	0.091	25.7	0.226	26.4	0.317
10 $\text{Al}_2\text{O}_3/5.0\text{CeO}_2/2.5\text{La}_2\text{O}_3$, 850°	0.060	22.6	0.212	28.3	0.272
11 $\text{Al}_2\text{O}_3/5.0\text{CeO}_2/2.5\text{La}_2\text{O}_3$, 1000°	0.062	24.3	0.219	30.0	0.281

* Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

Ввиду отсутствия собственной кристаллизации оксида лантана и алюминатов лантана, следует считать, что стабилизирующее действие ОРЗЭ обусловлено образованием твердых растворов лантана в Al_2O_3 , которые являются рентгеноаморфными и не присутствуют в виде индивидуальной фазы при температурах ниже 1000 °С из-за их высокой

дисперсности и разупорядоченности, что согласуется с результатами подобных исследований [14].

Таким образом, разработан метод развития поверхности керамических матриц сотовой структуры на основе синтетического кордиерита путем нанесения вторичного носителя в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате трех-

кратного нанесения оксида алюминия из коллоидного раствора оптимального состава достигается увеличение удельной поверхности исходных носителей от 0.42 до 16.5 м²/г. Введение оксида лантана как индивидуально, так и совместно с оксидом церия повышает термическую стабильность пористой структуры оксида алюминия, замедляя переход низкотемпературной γ -Al₂O₃ модификации в высокотемпературную α -Al₂O₃, что особенно важно для катализаторов высокотемпературных процессов. Стабилизирующее влияние La₂O₃ обусловлено образованием твердого раствора оксида лантана в Al₂O₃ и торможением диффузионных процессов, которые приводят к фазовым превращениям.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ
NiO/Al₂O₃-M_xO_y/КОРДИЕРИТ (M_xO_y=La₂O₃, CeO₂)
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Процессы окислительной конверсии метана с получением синтез-газа, в частности паровая конверсия метана, в промышленных условиях осуществляют на гранулированных катализаторах с размером зерен 15 мм. Глубина проникновения каталитической реакции при высоких температурах не превышает 0.25 мм, поэтому внутренняя часть гранулы участия в катализе не принимает и является балластом. Оптимальной конструкционной формой катализаторов указанных процессов являются блоки сотовой структуры с небольшой толщиной стенки [15].

Катализаторы готовили методом пропитки блочных матриц из синтетического кордиерита азотнокислыми солями никеля и алюминия по влагеёмкости (соотношение солей в растворе обеспечивало необходимый состав катализатора) с последующим прокаливанием при температурах 550–600°С в воздушной атмосфере. При приготовлении катализаторов, модифицированных оксидами щелочных либо редкоземельных элементов, импрегнирование осуществляли одновременно [16]. Для изучения структурно-размерных характеристик катализаторов (методом РФА, СЭМ) приготовлены две серии массивных образцов катализаторов состава 95 % Al₂O₃, 5 % NiO; 94 % Al₂O₃, 5 % NiO, 1 % модифицирующей добавки (I) и

56 % NiO, 44 % Al₂O₃; 50 % NiO, 40 % Al₂O₃, 10 % модифицирующей добавки (II).

Структурные характеристики приготовленных образцов катализаторов изучали методом РФА. На дифракционных картинах исходных катализаторов (рис. 3) отсутствуют пики окристаллизованного оксида никеля, что может быть следствием их высокой дисперсности, дефектной структуры, вхождения никеля в состав алюмо-никелевой шпинели NiAl₂O₄ в процессе приготовления катализатора и последующей термообработки. Фаза твердого раствора наблюдается во всех исходных катализаторах, независимо от модифицирующих добавок. Отдельных фаз, содержащих La, например La₂O₃, LaAlO₃, La₂NiO₄ и LaNiO₃, не обнаружено. Введение лантана в состав катализатора приводит к тому, что никель не образует алюмо-никелевой шпинели. Отсутствие пиков, которые отвечали бы отдельным фазам модифицирующих добавок, может свидетельствовать о том, что они входят в состав фазы оксида алюминия, образуя с ним твердые растворы. Формирование отдельной фазы зафиксировано только в случае оксида церия (CeO₂), который не может образовывать общую фазу с Al₂O₃, вероятно, из-за различия в валентности и координационных числах [17].

Анализ микрофотографий СЭМ образцов нанесенных катализаторов (рис. 4 а–г) состава 4 % Al₂O₃+5 % NiO и 4 % Al₂O₃+5 % NiO+1 % La₂O₃ свидетельствует о том, что модифицирование оксидом лантана способствует некоторому уменьшению размера частиц нанесенной активной фазы Ni–Al₂O₃ на поверхности кордиерита, изменению её формы с увеличением дефектности. При нанесении на кордиерит морфология активной фазы несколько изменяется: уменьшается размер частиц, отсутствуют игольчатые структуры, образующиеся при перекристаллизации псевдобемита (как прекурсора Al₂O₃). Различие величины поверхности обусловлено значительно меньшим количеством нанесенной фазы и отсутствием массивных агломератов. При формировании активной фазы образуются высокодисперсные дефектные частицы Al₂O₃, которые могут агломерироваться при перекристаллизации при повышенных температурах. Модифицирование катализаторов оксидами щелочных металлов способствует лучшему

диспергированию фазы Al_2O_3 , таким образом увеличивается активная поверхность катализатора, а добавление оксидов редкоземельных элементов, в частности лантана,

способствует стабилизации и термической устойчивости синтезированных композитных катализаторов на структурированных носителях из кордиерита.

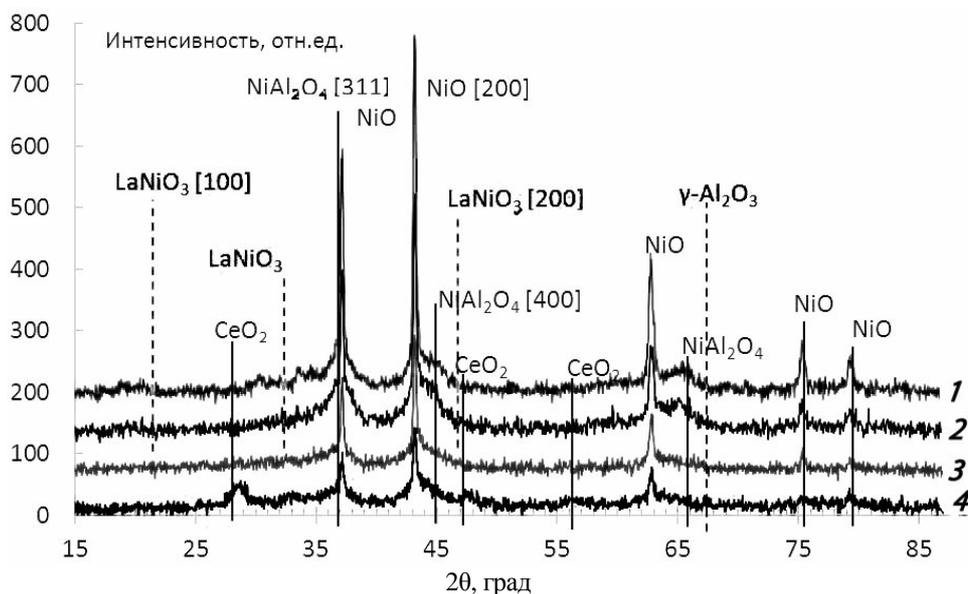


Рис. 3. Кривые рентгеновской дифракции образцов катализаторов состава: 50 %NiO+40 % Al_2O_3 +10 % Na_2O (1), 56 %NiO+44 % Al_2O_3 (2), 50 %NiO+40 % Al_2O_3 +10 % La_2O_3 (3) и 50 %NiO+40 % Al_2O_3 +10 % CeO_2 (4)

Использование в качестве носителя керамической блочной матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита с толщиной стенки ~0.2 мм, которая сопоставима с глубиной работающего слоя, позволяет достичь высокой степени использования активных компонентов и развить активную поверхность, а также снять в значительной степени ограничения массо- и теплопереноса.

Модифицирование $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов оксидами редкоземельных элементов CeO_2 , La_2O_3 , которые характеризуются высокой лабильностью кислорода и невысоким редокс-потенциалом, позволяет стабилизировать никель в металлическом состоянии, а также аккумулировать O_2 , регулируя его концентрацию в зоне реакции, и тем самым снизить зауглероживание поверхности катализаторов. Добавление CeO_2 , La_2O_3 в состав $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов приводит к уменьшению прочности связи Ni с Al_2O_3 , что облегчает процесс восстановления NiO и способствует более полному выходу Ni из структуры шпинели NiAl_2O_4 с образованием частиц Ni размером 5–20 нм [17]. Это обеспечивает высокую активность и стабильность работы Ni-

($\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$)/ Al_2O_3 /кордиерит катализаторов в процессах окислительного риформинга метана. Роль добавок CeO_2 , La_2O_3 в составе Ni/ Al_2O_3 катализаторов может также заключаться в том, что высокая лабильность кислорода в их структуре позволяет аккумулировать O_2 и регулировать его концентрацию в зоне катализа за счет эффекта накопительной емкости по кислороду [18], что обеспечивает устойчивую работу катализатора в кислородсодержащей среде при осуществлении процесса ТРМ [16].

Разработанные структурированные катализаторы, обеспечивающие протекание процессов окислительной конверсии метана в устойчивом режиме без накопления углерода, стали основой реализации процесса три-рифформинга метана (ТРМ) – синергетической комбинации парового, углекислотного риформинга и парциального окисления на одном катализаторе. В табл. 3 приведены результаты реализации ТРМ на структурированных никель-алюминиевых катализаторах следующего состава:

5 %NiO+4 % Al_2O_3 /кордиерит (NiAl),
5 %NiO+4 % Al_2O_3 +1 % La_2O_3 (NiLaAl),
5 %NiO+4 % Al_2O_3 +1 % CeO_2 (NiCeAl).

Никель–алюминиевые катализаторы, не содержащие модифицирующих добавок (NiAl), проявляют высокую активность в пароуглекислотной конверсии метана, тогда как в присутствии кислорода процесс прекращается, что обусловлено окислением металлического никеля. В присутствии NiAl–катализаторов, модифицированных оксидами редкоземельных металлов (NiLaAl, NiCeAl), осуществляется устойчивый процесс ТРМ с высокими конверсиями CH₄ (до 100 %), CO₂ (до 74 %) и получением синтез-газа с различным соотношением

H₂/CO (1.4÷2.5), состав которого можно регулировать, изменяя соотношение окислителей CO₂, H₂O и O₂ в реакционной смеси. Положительная роль кислорода в процессе ТРМ обусловлена как интенсификацией реакции окисления поверхностного углерода, так и образованием на поверхности катализатора локальных «горячих зон» за счет экзотермических реакций парциального и глубокого окисления метана, на границе которых протекают эндотермические реакции углекислотного и парового риформинга.

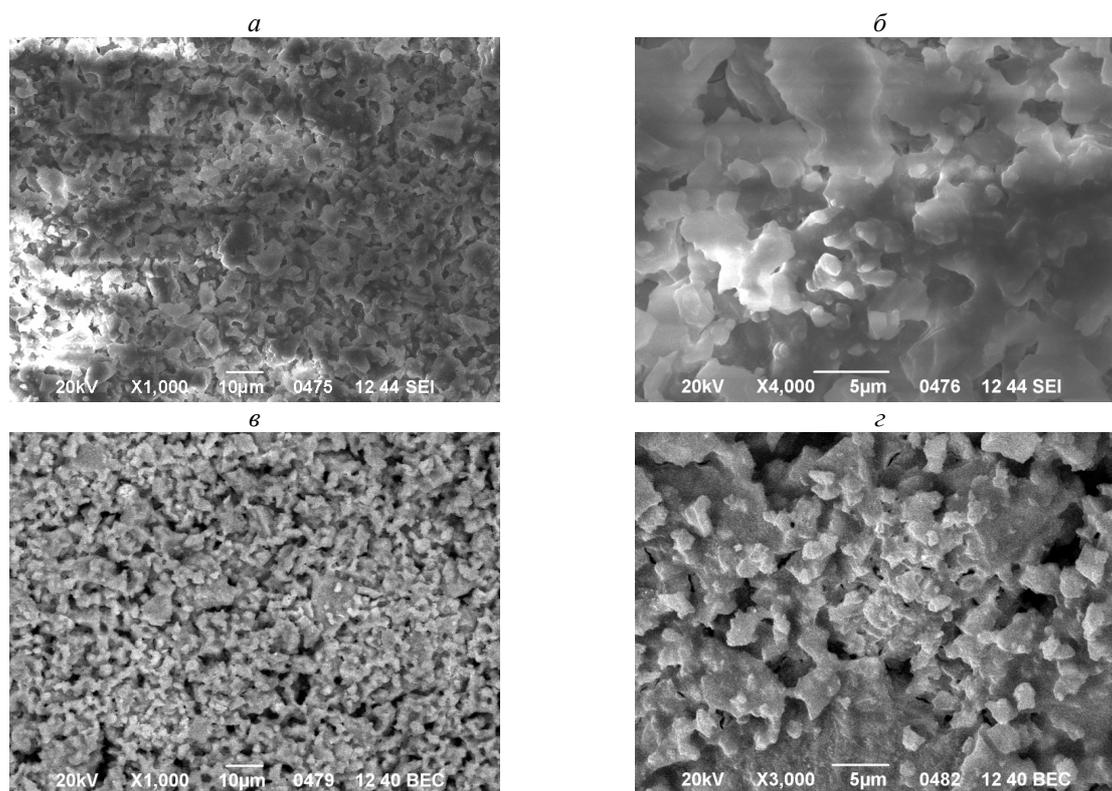


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ (JEOL 6700F) образцов катализаторов состава 4 %Al₂O₃+5 %NiO/кордиерит (а, б) и 4 %Al₂O₃+5 %NiO+1 %La₂O₃/кордиерит (в, г)

Таблица 3. Показатели процесса ТРМ в присутствии Ni–Al₂O₃–катализаторов, модифицированных ОРЗЭ, на структурированных носителях из кордиерита

Катализатор	Соотношение содержания компонентов реакционной газовой смеси					T, °C	Конверсия, %		H ₂ /CO	Выход, %	
	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Ar		CH ₄	CO ₂		H ₂	CO
NiAl	1	0.9	0	0.65	13.0	710	99.8	68	1.59	80	70
	1	0.9	0.25	0.65	14.5	710	19	–22	–	0	0
NiLaAl	1	0.9	0.3	0.7	15.0	725	100	28	2.50	82	47
	1	0.55	0.2	1.0	16.0	725	100	46	2.06	70	67
NiCeAl	1	0.7	0.2	0.65	14.5	705	99	43	1.83	65	56
	1	0.6	0.2	0.9	15.0	560	80	16	1.96	56	51

Поскольку активация CO_2 в процессе окислительной конверсии метана осуществляется путем диссоциации: $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$ [19], модифицирующие добавки ОРЗЭ со слабоосновными свойствами (La_2O_3) в составе никель-алюминиевых катализаторов обеспечивают дополнительные центры активации углекислого газа с образованием поверхностных карбонатов и их последующим распадом с выделением активного кислорода, способного реагировать с углеродом – продуктом диссоциации метана. Кроме того, оксид церия, частично восстановленный до Ce^{3+} , способствует диссоциации CO_2 , окисляясь при этом до Ce^{4+} , в результате чего происходит увеличение концентрации реакционноспособного кислорода в зоне катализа. За счет варьирования состава окислителей можно изменять соотношение H_2/CO в составе конвертированного газа в широких пределах от 1 до 4 с получением синтез-газа различного состава.

Таким образом, использование золь-гель технологии при формировании каталитического покрытия на поверхности керамических блочных матриц из кордиерита позволило создать каталитический слой толщиной 0.1–0.2 мм. Применение модифицирующих добавок (оксидов редкоземельных металлов – La, Ce) обеспечило стабилизацию активного компонента катализатора (металлического никеля) в нанодисперсном состоянии. За счет этого достигнуто увеличение производительности структурированного катализатора на 1–2 порядка (по сравнению с гранулированным), сокращение расхода активных компонентов в 2–4 раза, уменьшение отложения углерода на поверхности катализатора в процессе работы.

Реализация три-риформинга метана на разработанных катализаторах в промышленном масштабе позволит осуществить комплексную переработку газовых смесей, содержащих метан и его гомологи, значительные количества углекислого газа, кислорода и пары воды, особенно шахтные, сланцевые газы, дымовые газы электростанций, утилизировать парниковые газы с получением водорода (синтез-газа – $\text{CO} + \text{H}_2$) и его дальнейшего использования в синтезах метанола, диметилового эфира, Фишера-Тропша и ряда др.

РОЛЬ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{ZnO-CuO-M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{КОРДИЕРИТ}$ (M: Ce, La, Ni) В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНОЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА (СИНТЕЗ-ГАЗА)

Интерес к водороду как высокоэффективному и экологически чистому источнику энергии обуславливает необходимость поиска удобных и безопасных способов его хранения. К наиболее перспективным носителям водорода относится метанол, характеризующийся высокой энергетической плотностью (H:C=4:1), относительной простотой получения (из природного газа, угля, биомасс), низкой стоимостью и др. Каталитический риформинг метанола с образованием водорода осуществляют путем разложения, паровой и кислородной конверсии, в том числе их сопряжения в условиях, близких к автотермическому режиму [20, 21]. Реакция разложения ($\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = +91$ кДж/моль) представляет интерес как альтернативный способ применения метанола в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания (использование синтез-газа как такового или его добавки к горючей смеси на основе бензина) [22], как источник водорода для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов [23]. В отличие от реакций окислительного риформинга метанола, главная проблема использования Cu-ZnO -содержащих систем применительно к разложению субстрата – дезактивация вследствие зауглероживания поверхности и спекания. Для решения этой проблемы используют допанты-промоторы, среди которых оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) и никеля относятся к наиболее эффективным [23–25].

В данном разделе представлены результаты исследования разложения метанола (PM) в присутствии катализаторов $\text{ZnO-CuO-M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (M: Ce, La, Ni) с целью выяснения влияния оксидов церия, лантана и никеля в качестве модифицирующих компонентов ZnO-CuO -содержащих композиций на стабильность работы катализаторов, выход по водороду, температуру достижения высоких показателей процесса.

Приготовление катализаторов описано в [26, 27]. Характеристику структурно-размер-

ных параметров и морфологии поверхности каталитических композиций осуществляли методами рентгенофазового анализа (BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE) и электронной микроскопии (JEOL JSM-6490 LV).

Каталитические свойства металлоксидных композитов в процессе разложения метанола исследовали при атмосферном давлении, пропуская газовую смесь $\text{CH}_3\text{OH}-\text{Ar}$ (4 об. % CH_3OH , $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, объемная скорость 2500 ч^{-1}) через микрореактор с образцом катализатора (0.5–0.6 г). Метанол и продукты разложения (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) анализировали хроматографически (детектор по теплопроводности, газ-носитель – аргон).

На рис. 5 и в табл. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов металлоксидных композиций, нанесенных на

Al_2O_3 , и соответствующие структурно-размерные характеристики.

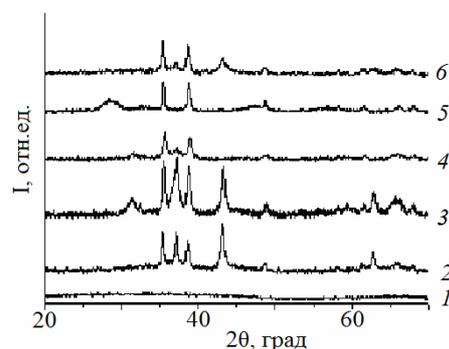


Рис. 5. Дифрактограммы образцов: 1) Al_2O_3 , 2) $\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3) $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 5) $\text{CeO}_2-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 6) $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 4. Структурно-размерные характеристики образцов металлоксидных катализаторов

Образец	Приндексированные фазы	Область когерентного рассеивания, нм
$\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnAl_2O_4 , куб. CuO , монокл.	22 24
$\text{CeO}_2-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuO , монокл. CeO_2 , куб.	32 6
$\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuO , куб. NiO , куб.	32 29
$\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	CuO , монокл. NiO , куб.	29 22
$\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnAl_2O_4 , куб. CuO , монокл. NiO , куб.	не определена 28 8

Оксиды алюминия и лантана – рентгеноаморфны вследствие мелкодисперсности. Оксид меди в составе $\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствует в виде кристаллитов моноклинной модификации со средним размером в диапазоне 24–32 нм. Диоксид церия (композиция $\text{CeO}_2-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), равно как и оксид никеля в составе $\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, идентифицированы как кристаллиты кубической модификации; ОКР(CeO_2) составляет 6 нм, а для частиц NiO – 29, 22 и 8 нм, соответственно. В качестве цинксодержащей фазы ($\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) идентифицирован ганит (алюминат цинка ZnAl_2O_4 куб. мод.); средний размер частиц ZnAl_2O_4 в составе $\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 22 нм, для $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

размер не определен из-за наложения рефлекса NiO на самый интенсивный рефлекс алюмината цинка – $2\theta \sim 37^\circ$.

Как видно из таблицы 5, в присутствии образца $\text{ZnO}-\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ при температурах ниже 300°C выход по водороду не превышал 33 %. В температурном интервале $315-590^\circ\text{C}$ указанный катализатор демонстрировал нестабильную активность, что проявлялось в монотонном снижении концентрации продуктов при постоянной температуре, по-видимому, вследствие зауглероживания. Аргументом отложения углерода на поверхности катализатора (в результате побочных реакций $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$, $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$) является выделение CO_2 при прогреве образца при $350-600^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере (1 об. % O_2 в Ar) после целевого процесса.

Таблица 5. Показатели выхода водорода в процессе разложения метанола на металлоксидных катализаторах на структурированных носителях Al_2O_3 /кордиерит

Образец катализатора	$T, ^\circ\text{C}$	Выход водорода, %
5 %ZnO–11 %CuO	275	33
7 %CeO ₂	580	90
7 %CeO ₂ –8 %CuO	465	96
6 %ZnO–4 %CeO ₂ –10 %CuO	460	94
9 %La ₂ O ₃	590	91
6 %La ₂ O ₃ –9 %CuO	540	93
7 %ZnO–9 %CuO–7 %NiO	270–320	92–96
11 %CuO–7 %NiO	275–320	90–92
6 %CeO ₂ –9 %CuO–6 %NiO	275–320	90–95
6 %La ₂ O ₃ –9 %CuO–7 %NiO	250–300	91–93

Введение диоксида церия в состав структурированных композитов стабилизирует их работу, предотвращая зауглероживание и, в результате, способствует повышению селективности и выхода по водороду до 85–96 % (табл. 5, рис. 6).

Среди углеродсодержащих продуктов разложения метанола регистрировали преимущественно монооксид углерода, в то время как селективность по CO_2 в условиях полного

превращения субстрата не превышала 7–10 %, а по CH_4 – 1–5 %.

Активность CeO_2 в отношении РМ обусловлена низким редокс потенциалом $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, высокой концентрацией подвижных кислородных вакансий. На поверхности диоксида церия протекают реакции между продуктами разложения метанола (в т.ч. побочными) и кислородом решетки, производящие синтез-газ и препятствующие образованию частиц углерода [23].

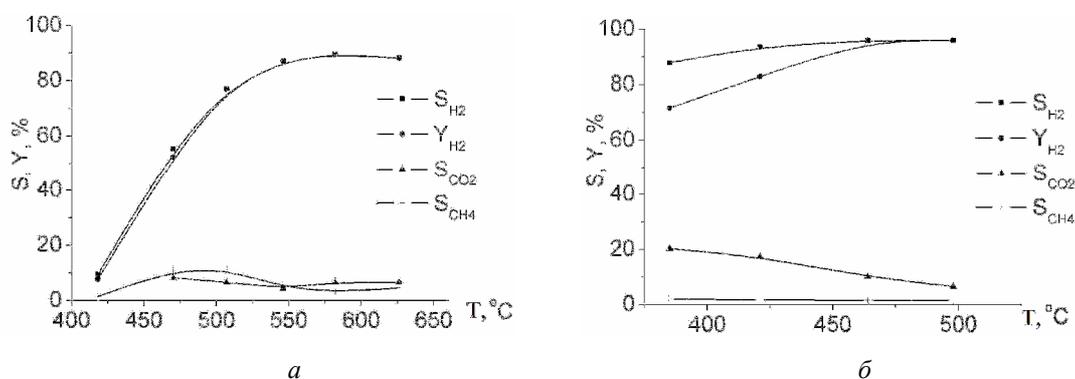


Рис. 6. Температурные зависимости селективности (S) и выхода (Y) по H_2 и селективности по CO_2 , CH_4 (побочные продукты) в процессе разложения метанола на катализаторах: *а* – 7%CeO₂/Al₂O₃/кордиерит, *б* – 7%CeO₂–8%CuO/Al₂O₃/кордиерит

Таким образом, именно диоксид церия обеспечивает стабильную работу катализаторов разложения метанола с выходом водорода выше 90 % вследствие торможения отложения углерода на их поверхности. В то же время, медь и/или оксид цинка способствуют снижению температуры полной конверсии субстрата.

Из анализа микрофотографий СЭМ (рис. 7) видно, что на поверхности ZnO–CuO/Al₂O₃/кордиерит до целевой реакции и ZnO–CeO₂–CuO/Al₂O₃/кордиерит после катализа (РМ) видны частицы четкой очерченной формы, тогда как поверхность бинарного образца Cu–ZnO после катализа – сплошной конгломерат частиц без четких границ.

Модифицирование Cu–ZnO–катализаторов оксидом лантана также обеспечивает высокопродуктивный режим целевого процесса (табл. 5). При этом La₂O₃, как и CeO₂, предотвращает зауглероживание. Ингибирующее действие оксида лантана в отношении зауглероживания можно объяснить следующим образом: La₂O₃ взаимодействует с CO₂ с образованием оксикарбонатов (La₂O₃+CO₂→La₂O₂CO₃), которые в свою очередь взаимодействуют с углеродными отложениями (La₂O₂CO₃+C→La₂O₃+2CO). Кроме того, будучи основным оксидом, La₂O₃ может снижать кислотность носителя, подавляя, таким образом, пиролитическое

образование углерода посредством крекинга метана на кислотных центрах [28]. Помимо этого, оксид лантана, диспергированный на подложке Al₂O₃, предотвращает спекание частиц активных компонентов [29].

Для снижения температур РМ в присутствии катализаторов ZnO–CeO₂(La₂O₃)–CuO/Al₂O₃/кордиерит (>450 °С) в роли промотора использовали оксид никеля. Разложение метанола в присутствии CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит и ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит характеризуется показателями селективности и выхода по водороду 90–96 % при умеренных температурах (270–320 °С) (рис. 8 а, б; табл. 5).

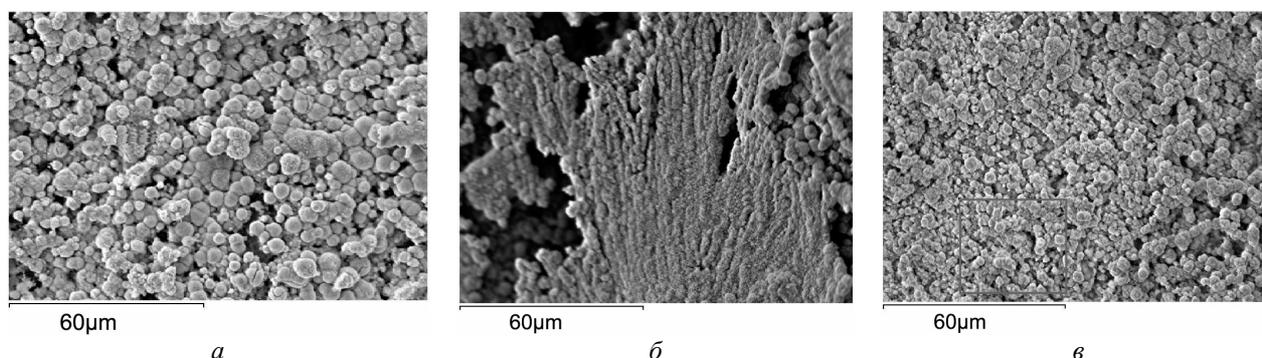


Рис. 7. СЭМ микрофотографии поверхности образцов: а – ZnO–Cu/Al₂O₃/кордиерит – до, б – ZnO–Cu/Al₂O₃/кордиерит и в – ZnO–CeO₂–CuO/Al₂O₃/кордиерит – после разложения метанола

Среди углеродсодержащих продуктов РМ регистрировали преимущественно монооксид углерода, тогда как селективность по CO₂ не превышала 4 %. При дальнейшем нагревании (до 450–500 °С) имело место постепенное снижение показателей S_{H₂} и S_{CO}, возрастание S_{CO₂}. На выходе из реактора регистрировали метан – продукт побочной реакции CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O, на что указывает снижение избирательности по синтез-газу симбатно возрастанию показателей S_{CH₄}. Образование диоксида углерода обусловлено, по-видимому, протеканием реакции водяного сдвига CO + H₂O → CO₂ + H₂. С повышением температуры до 500–600 °С наблюдалась обратная тенденция – возрастание селективности по CO, H₂ и снижение показателей S_{CH₄} (равно как и S_{CO₂}), вероятно, вследствие протекания процессов парового и углекислотного

риформинга метана CH₄ + H₂O → CO + 3H₂, CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂.

Разложение метанола на модифицированных ОРЗЭ катализаторах CeO₂–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит и La₂O₃–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит протекает подобно наблюдавшемуся в присутствии CuO–NiO– и ZnO–CuO–NiO–образцов (рис. 8 в, г; табл. 5). В то же время, температура полной конверсии метанола на La₂O₃–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит (250 °С) несколько ниже (на 20 °С) в сравнении с ZnO–CuO–NiO– и CuO–NiO–содержащими катализаторами. В этом контексте обращает на себя внимание тот факт, что в составе композиции La₂O₃–CuO–NiO/Al₂O₃ средний размер частиц NiO (8 нм) ниже в сравнении с ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃– и NiO–CuO/Al₂O₃–образцами (22 и 29 нм, соответственно, табл. 4). Таким образом, достижение высокого выхода водорода (90–96 %) при температурах 270–320 °С обеспечивается присутствием в

составе катализаторов как оксида меди, так и оксида никеля.

Для выяснения роли NiO представляют интерес данные термопрограммированного восстановления образцов катализаторов [27]. Анализ соответствующих профилей ТПВВ дает основание для предположения, что оксид никеля в составе ZnO–CuO–NiO композиций снижает способность оксидной формы меди к

восстановлению в процессе РМ в интервале температур 270–320 °С. Последнее может быть обусловлено тем, что взаимодействие молекул водорода с поверхностью катализатора протекает через диссоциативную адсорбцию на оксиде никеля с последующим спилловером на медьсодержащую фазу, что приводит к смещению соответствующих профилей ТПВВ в область более высоких температур.

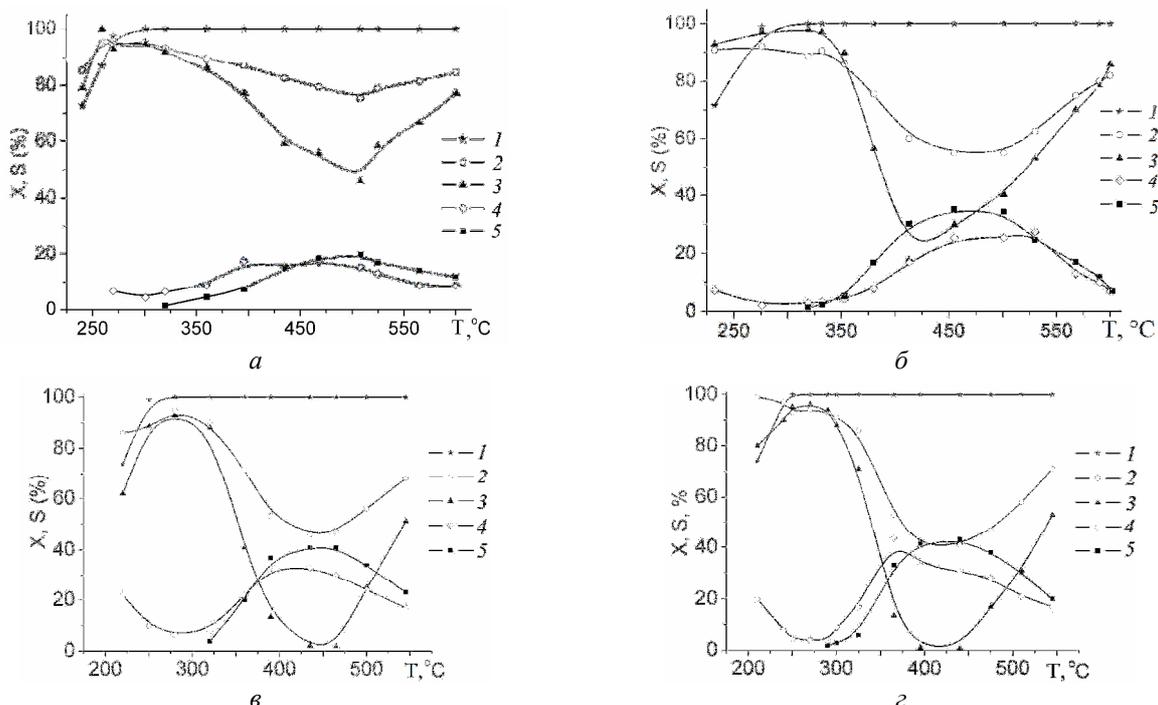


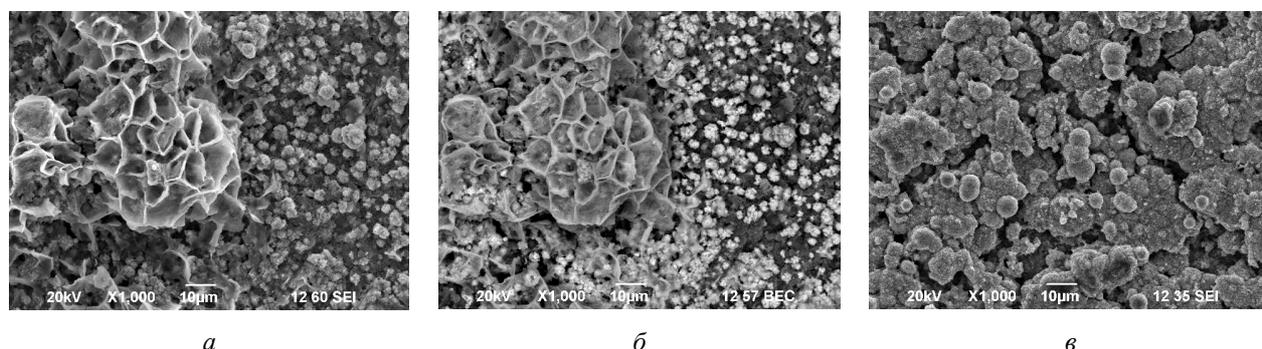
Рис. 8. Температурные зависимости конверсии CH_3OH ($1 - X_{\text{CH}_3\text{OH}}$), селективности образования H_2 ($2 - S_{\text{H}_2}$), CO ($3 - S_{\text{CO}}$), CO_2 ($4 - S_{\text{CO}_2}$), CH_4 ($5 - S_{\text{CH}_4}$) в процессе разложения метанола в присутствии катализаторов на структурированных носителях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$: а – 7 %ZnO–9 %CuO–7 %NiO, б – 11 %CuO–7 %NiO, в – 6 %CeO₂–9 %CuO–6 %NiO, г – 6 %La₂O₃–9 %CuO–7 %NiO

Необходимо отметить что для образца ZnO–CuO–NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ снижение селективности по водороду с повышением температуры проявляется не так заметно, как для CuO–NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ (рис. 8 а, б). Эти отличия в каталитической активности могут быть обусловлены особенностями морфологии поверхности катализаторов, которые иллюстрируют микрофотографии СЭМ (рис. 9). Как видно, на поверхности бинарного CuO–NiO-образца присутствуют кластеры характерной «ракушкообразной» формы (рис. 9 а, б). Сопоставление содержания никеля, меди и кислорода согласно данным электронного микронзондового анализа отдельных участков

поверхности (1 и 2 на рис. 9 а, б) свидетельствует, что указанные кластеры образованы частицами NiO, тогда как относительно мелкие включения – Cu–содержащие частицы. Аргументом в пользу отнесения «ракушкообразных» кластеров к Ni–содержащим частицам является также снимок СЭМ в режиме BEC (в дополнение к SEI), на котором указанные конгломераты заметно темнее по сравнению с яркими частицами меди (с большей атомной массой) (рис. 9 а, б). С другой стороны, на поверхности образца ZnO–CuO–NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ упомянутые кластеры не обнаружены (рис. 9 в), что указывает на более равномерное распределение

частиц. Таким образом, равномерность диспергирования может обуславливать улучшенное

каталитическое поведение трехкомпонентной композиции по сравнению с бинарной.



Элемент	1		2	
	% масс.	% ат.	% масс.	% ат.
O	18.46	43.51	7.20	22.19
Al	6.40	8.95	2.35	4.29
Ni	60.23	38.69	12.90	10.84
Cu	14.91	8.85	75.19	58.39
Mg	0.00	0.00	0.51	1.04
Si	0.00	0.00	1.85	3.25

Рис. 9. Микрофотографии СЭМ образцов NiO–CuO/Al₂O₃/кордиерит (*a* – в режиме SEI, *б* – в режиме BEC), ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит (*в* – в режиме SEI)

Различия в активности могут быть связаны также и с более высокой способностью к восстановлению образца CuO–NiO по сравнению с ZnO–CuO–NiO согласно данным ТПВВ [27].

Таким образом, исследование каталитических свойств ряда ZnO–CuO–, CeO₂–, La₂O₃–, NiO–содержащих нанофазных композиций на структурированных носителях Al₂O₃/кордиерит в процессе разложения метанола показало, что оксиды редкоземельных элементов стабилизируют работу катализаторов (препятствуют зауглероживанию поверхности, спеканию частиц активной фазы) и обеспечивают образование водорода с выходом 85–96 % при температурах выше 450 °С. Оксид никеля в составе ZnO–CuO–катализаторов обеспечивает промотирующий эффект – существенное снижение (на 200–250 °С) температур процесса РМ с выходом водорода 90–96 %, что обусловлено снижением способности оксида меди к восстановлению.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag–M₂O/КОРДИЕРИТ (M: Cs, K, Na) В ПРОЦЕССЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА ОКСИДОМ АЗОТА(I)

Эпокси́дирование этилена является одним из важнейших процессов гетерогенного катализа, продуцирующим этиленоксид (ЭО) – продукт стратегического значения. Промышленный синтез ЭО осуществляют в присутствии серебряных катализаторов, нанесенных преимущественно на α–Al₂O₃, промотированных различными, в т.ч. щелочными добавками [30]. Катализаторы, содержащие >10 масс. % Ag, характеризуются небольшой удельной поверхностью (~1 м²/г) и слабой кислотностью – для предотвращения реакций глубокого окисления [31]. Эффективными в процессе эпокси́дирования с использованием кислорода/воздуха являются сравнительно крупные частицы серебра [32].

Процесс получения оксида этилена впервые запатентован Лефортом в 30–х годах прошлого

столетия [33]. В Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины еще в послевоенные годы исследования данного процесса проводились проф. М.Я. Рубаником и чл.-корр. АН УССР Я.Б. Гороховатским, работы которых являются общепризнанными [34, 35].

Ниже представлены результаты исследования влияния добавок Li, Na, K, Cs на каталитические свойства серебряных композиций, нанесенных на керамические блочные матрицы сотовой структуры из кордиерита, в процессе эпоксирирования этилена оксидом азота(I).

Использование N_2O в качестве альтернативного реагента-окислителя с целью получения ценных продуктов органического синтеза выглядит перспективным при решении проблем „зеленой химии” [36]. Несмотря на благоприятную термодинамику, реакция $C_2H_4 + N_2O \rightarrow C_2H_4O + N_2$ ($\Delta_r G_{298}^\circ = -226$ кДж/моль) в литературе рассматривается как тестовая при исследовании природы адсорбированного кислорода (молекулярная или атомарная форма), участвующего в образовании целевого продукта [37–40].

Приготовление катализаторов описано в [41]. Процесс эпоксирирования этилена закисью азота осуществляли в микрореакторе при атмосферном давлении пропуская газовой смеси $C_2H_4-N_2O-He$, 40–80 см³/мин, 6–12 тыс. ч⁻¹ через слой катализатора (0.3–0.4 г), который предварительно последовательно прогревали в потоках H_2-Ag и N_2O-He (200 °С).

Как видно из таблицы 6, лучшие показатели процесса (конверсия этилена, селективность и выход целевого продукта)

достигаются при содержании Ag в диапазоне 20–27 масс. %. Дальнейшее увеличение ухудшает показатели, что, по-видимому, обусловлено агломерацией частиц серебра до размеров, превышающих оптимальные значения [32].

Увеличение вдвое нагрузки на катализатор, содержащий 27 масс. % Ag, не оказывает существенного влияния на показатели процесса (табл. 6). Многократный избыток оксиданта способствует росту селективности образования целевого продукта, тогда как в условиях приближения к стехиометрии величины S_{O_2} заметно уменьшаются, аналогично наблюдаемому в [40]). Можно предположить, что доля активированных молекул окислителя в условиях стехиометрии невелика, и по мере увеличения концентрации N_2O количество способных к эпоксирированию молекул закиси азота будет возрастать, пока не достигнет максимально возможных значений. Поэтому влияние добавок щелочных металлов на свойства катализаторов изучали в условиях многократного избытка окислителя (табл. 7). Как видно, присутствие лития в составе катализаторов снижает их активность и селективность по целевому продукту, что, вероятно, обусловлено способностью Li_2O при повышенных температурах корродировать большинство металлов, в том числе серебро. Введение в состав катализаторов цезия, калия или натрия приводит к повышению выхода целевого продукта в 1.5–2 раза за счет роста конверсии этилена и селективности S_{O_2} при снижении температуры начала реакции на 80–100 °С (табл. 7).

Таблица 6. Влияние соотношения реагентов на характеристики процесса эпоксирирования этилена оксидом азота(I) в присутствии катализаторов Ag/кордиерит при 50 % конверсии C_2H_4 ($V = 6$ тыс. ч⁻¹, * – 12 тыс. ч⁻¹)

Образец катализатора	$C_{N_2O}/C_{C_2H_4}$	$T_{50\%}, ^\circ C$	C_2H_4O	
			Селективность, %	Выход, %
1	60/1.7	415	23	12
2	27/1.9	445	20	10
3	27/1.9	445	19	10
4	24/3.8	460	10	5
5*	24/3.8	480	12	6
6	6.9/1.9	485	2	1
7	14/4.9	510	3	2

Образцы 1–2 содержат 20 масс. % Ag, 3–7 – 27 масс. % Ag

Таблица 7. Влияние щелочных добавок в составе катализаторов Ag–M₂O/кордиерит на эпексидирование этилена оксидом азота(I) (2% C₂H₄–60% N₂O; V = 6 тыс. ч⁻¹)

Катализатор Ag–M ₂ O/кордиерит (M:Li, Cs, K, Na), масс. %	Конверсия C ₂ H ₄ , % /T, °C	C ₂ H ₄ O	
		Селективность, %	Выход, %
20 %Ag	72/425	19	14
18 %Ag–0.1 %Li	78/430	9	7
23 %Ag–0.2 %Li	89/480	9	8
18 %Ag–0.5 %Na	84/420	37	31
19 %Ag–0.8 %Na	75/445	34	26
19 %Ag–1.5 %Na	63/470	16	10
21 %Ag–0.1 %K	85/410	35	30
18 %Ag–0.3 %K	93/400	32	30
23 %Ag–0.7 %K	79/415	36	28
19 %Ag–0.1 %Cs	90/420	26	23
16 %Ag–0.3 %Cs	73/415	27	20

Зависимость показателей селективности и выхода по этиленоксиду от содержания добавки щелочного металла (Cs, K, Na) проходит через максимум. При этом оптимальное содержание щелочных металлов в составе катализатора составляет 0.1–0.3 масс. % ((7.5–22.5)·10⁻⁶ г-атом/г_{к-ра}) для цезия, 0.1–0.7 мас. % ((2.6–18.0)·10⁻⁵ г-атом/г_{к-ра}) для калия и 0.5–0.8 мас. % ((2.2–3.5)·10⁻⁴ г-атом/г_{к-ра}) для натрия. Учитывая возрастание ионных радиусов в ряду Na⁺(0.98 Å), K⁺(1.33 Å), Cs⁺(1.65 Å) [42], снижение количества промотирующих добавок в приведенном ряду выглядит закономерным.

Ключевым фактором достижения промотирующего эффекта является последовательность нанесения компонентов: 1) M (Cs, K, Na); 2) Ag. Щелочные металлы, согласно [31], могут также выполнять функцию связующего между носителем и серебром, способствуя более однородному покрытию каталитически активным компонентом поверхности носителя и, соответственно, снижению роли последнего в дальнейших превращениях целевого продукта.

Снижение промотирующего эффекта щелочных металлов по мере увеличения их содержания в составе катализаторов выше оптимальных значений можно объяснить следующим образом. Наиболее важным свойством адсорбированного кислорода, определяющим способность к эпексидированию, считается его электрофильность – «ковалентность», тогда как кислород нуклеофильного – «ионного» характера активен в процессах глубокого окисления [30, 32, 43]. С другой стороны, электронодонорные эффекты щелочных металлов с ростом

содержания M выше оптимальных значений могут существенно снижать электрофильность адсорбированного кислорода, что и проявляется в ослаблении промотирующего действия.

Таким образом, в процессе эпексидирования этилена оксидом азота(I) на структурированных катализаторах Ag–M₂O/кордиерит (M: Cs, K, Na) выявлен промотирующий эффект добавок щелочных металлов на выход целевого продукта. Введение микропримесей Cs, K, Na повышает выход этиленоксида в 1.5–2 раза за счет увеличения селективности при снижении температуры начала реакции на 80–100 град. При этом оптимальное содержание щелочных металлов (0.1–0.8 масс. %) снижается в ряду Na > K > Cs, антибатном соответствующему ряду их атомных радиусов. Ключевым фактором достижения промотирующего эффекта является следующая последовательность введения компонентов: 1) M: Cs, K, Na; 2) Ag. При обратном порядке наблюдается дезактивация катализатора, очевидно, вследствие блокирования щелочными добавками активных центров эпексидирования.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ПРИРОДЫ ВТОРИЧНОГО И БЛОЧНОГО НОСИТЕЛЕЙ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Катализаторы на основе блочных носителей широко применяются для сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах, а также в процессах очистки газовых выбросов с

большими объемными скоростями газового потока и значительными температурными нагрузками. Современные исследования направлены на достижение оптимального дизайна оксидного покрытия (активного компонента, вторичного носителя) блочных катализаторов, что обеспечит их высокие эксплуатационные характеристики в процессе глубокого окисления метана.

Блочные катализаторы приготовлены последовательной пропиткой керамических матриц из синтетического кордиерита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{MgO} \times 5\text{SiO}_2$) и каолино-аэросила (содержание каолина – 35 масс. %, аэросила – 65 масс. %) растворами $\text{Al}(\text{OH})_l(\text{NO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$

($l=1-2$, $m=1-2$, $n=0-2$) и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с последующим импрегнированием активного компонента и модифицирующих добавок из пересыщенных растворов солей соответствующих металлов (ацетат марганца, нитраты бария, стронция, лантана) в неравновесных условиях [44]. Вторичное покрытие из оксидов алюминия, диоксида циркония и их бинарной композиции наносили с целью развития поверхности блочных матриц и повышения дисперсности нанесенных активных компонентов (оксидов марганца). Суммарное содержание стабилизирующих добавок (оксиды Ba, Sr, La в пересчете на металл) в катализаторах равно содержанию оксидов марганца (табл. 8).

Таблица 8. Окислительно-восстановительные свойства и активность структурированных катализаторов в реакции глубокого окисления метана (1 % CH_4 в воздухе, $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$)

Катализатор	Содержание оксидов Mn, % масс. (в пересчете на металл)	Температуры начала и максимумов восстановления водородом, °C (ТПВВ)			Температура достижения конверсии CH_4 , °C		
		$T_{\text{н}}$	$T_{1\text{max}}$	$T_{2\text{max}}$	$T_{10\%}$	$T_{80\%}$	$T_{100\%}$
MnLaBaSr/ Al_2O_3 /кордиерит	1.5	304	500		485	728	800
MnLaBaSr/ Al_2O_3 /каолино-аэросил	3.0	255	500		425	667	700
MnLaBaSr/(Al_2O_3 - ZrO_2)/кордиерит	1.5	270	480		458	650	780
Mn/ ZrO_2 /кордиерит	3.0	240	385	525	455	678	750
Mn/ ZrO_2 /каолино-аэросил	7.0	280	430	533	503	692	750

Для определения роли модифицирующих добавок в составе алюмооксидного покрытия блочных катализаторов были приготовлены гранулированные марганецсодержащие катализаторы на основе промышленного оксида алюминия (марок А-1 и ШН-2) с аналогичным соотношением и последовательностью введения компонентов из пересыщенных растворов солей металлов (нитраты бария, стронция, лантана, ацетат марганца) в неравновесных условиях при повышенной температуре [45, 46].

В табл. 9 приведены данные о структурно-размерных характеристиках (фазовый состав, размер кристаллитов, пористая структура, $S_{\text{уд}}$) и активности гранулированных катализаторов и алюмооксидных носителей после термообработки при 600 °C, 2 ч и 900 °C, 5 ч.

Способ приготовления катализаторов в неравновесных условиях обеспечивает диспергирование и стабилизацию частиц нанесенных оксидов марганца ($L \sim 3 \text{ нм}$, РФА) в пористых наноразмерных матрицах носителей Al_2O_3 (преобладающий диаметр пор 7–8 нм по результатам ад(де)сорбции метанола), сохранность нанодисперсных частиц оксида алюминия. Это обуславливает высокую активность гранулированных катализаторов: температура достижения 10 и 80 % степени превращения метана составила 390 и 500 °C соответственно, что на 50–60 °C ниже, чем на катализаторе аналогичного состава, приготовленном традиционным методом пропитки [45, 46]. После высокотемпературной обработки при 900 °C активность образцов на основе А-1 и ШН-2 уменьшается на 10–15 %,

что свидетельствует о достаточно высокой термической устойчивости катализаторов. Результаты РФА (табл. 9) подтверждают важную роль стабилизирующих добавок оксидов La, Ba и Sr, препятствующих фазовым превращениям низкотемпературных модификаций оксида алюминия, спеканию оксидов марганца и их взаимодействию с носителем, что также обеспечивает высокую активность

катализаторов. Образование метастабильной θ -фазы в более дисперсном носителе γ - Al_2O_3 ($L=4$ нм) даже в присутствии стабилизирующих добавок свидетельствует о проявлении *фазового размерного эффекта*, заключающегося в снижении температуры фазовых превращений оксида алюминия при уменьшении размера его частиц.

Таблица 9. Структурно-размерные характеристики и активность Mn-содержащих катализаторов в реакции глубокого окисления метана (1 % CH_4 в воздухе, $V = 6000$ ч⁻¹)

Образец	Проиндексированные фазы	L , нм	$S_{уд.}$, м ² /г	Преобладающий диаметр пор, нм	Температура достижения 80 % конверсии CH_4 , °C
MnLaBaSr/ A-1	I* γ - Al_2O_3	4	184	7.8	525
	II Mn_2O_3 , Mn_3O_4	3	98	15.1	545
	θ , γ - Al_2O_3	6			
MnLaBaSr/ШН-2	I χ - Al_2O_3	7	68	7.0	500
	II Mn_2O_3 , Mn_3O_4	3	53	9.8	550
	χ - Al_2O_3	9			
A-1	I γ - Al_2O_3	4	193	8.1	-
	II θ , (γ)- Al_2O_3	10	78		
ШН-2	I χ - Al_2O_3	6	116	7.0-8.0	-
	II κ , (χ)- Al_2O_3	11	33		

* I – исходный образец, II – после высокотемпературного прогрева при 900 °C, 5 ч

Результаты исследования структурированных катализаторов в реакции глубокого окисления метана (табл. 8) свидетельствуют о том, что их активность зависит от природы не только вторичного носителя, но и материала блочного носителя сотовой структуры. Более развитая пористая структура матрицы из каолино-аэросила (объем пор – 0.54 см³/г) обеспечивает большую площадь поверхности нанесенного оксида марганца и, следовательно, более высокую активность катализатора по сравнению с образцами на основе кордиерита (объем пор – 0.16 см³/г). Это согласуется с результатами ТПВВ образцов катализаторов, в соответствии с которыми для алюмомарганцевого катализатора на основе каолино-аэросила наблюдается увеличение интенсивности поглощения водорода по сравнению с образцами на основе кордиерита, что может быть связано с большим числом способных к восстановлению активных центров в случае катализаторов Mn(LaBaSr)/ Al_2O_3 /каолино-аэросил.

Диоксид циркония в составе вторичного носителя (ZrO_2 / кордиерит, (Al_2O_3 - ZrO_2)/ кордиерит) способствует повышению активности Mn-содержащих катализаторов, что обусловлено большим количеством и подвижностью кислорода в них по сравнению с образцом на основе Al_2O_3 / кордиерит по результатам ТПВВ (смещение температур начала и максимумов восстановления в область более низких температур табл. 8, а также увеличение интенсивности поглощения водорода по сравнению с катализатором на основе Al_2O_3 / кордиерит). Модифицирование ZrO_2 оксидами переходных металлов, в частности Mn, приводит к появлению дефектов в кристаллической структуре, усилению подвижности решеточного кислорода и, в результате, к увеличению каталитической активности цирконий-оксидной системы в исследуемой реакции [47].

Использование кордиерита как каркаса цирконий-марганцевых систем позволяет увеличить их активность – понизить температуры достижения 10–80 % конверсии

метана. Меньшее содержание MnO_2 (3 % Mn) в катализаторе на основе ZrO_2 /кордиерит может обуславливать формирование более дисперсных частиц оксида марганца по сравнению с образцом, сформированным на каолино-аэросиле и содержащим 7 % Mn. Полученные результаты подтверждаются данными РФА и согласуются с работами [41, 48, 49].

Таким образом, установлено влияние модифицирования поверхности, природы вторичного и блочного носителей структурированных катализаторов $Mn, La, Ba, Sr / (Al_2O_3, ZrO_2) / \text{кордиерит}$ (каолино-аэросил) на их активность в реакции глубокого окисления метана. Модифицирующие добавки оксидов La, Ba и Sr препятствуют процессам фазовых превращений низкотемпературных модификаций оксида алюминия, спеканию оксидов марганца и их взаимодействию с Al_2O_3 , что обеспечивает высокую активность (100 %-ная конверсия метана достигается при 550–600 °C) и термостабильность алюмомарганцевых катализаторов. На основе таких композиций разработаны эффективные катализаторы, которые после проведения ресурсных испытаний могут быть использованы в

химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях промышленности в системах каталитической очистки отработанных газов от примесей углеводородов (метана и гомологов C_2-C_4), а также в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах, работающих на углеводородном топливе.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ (Pd), Co, Ce, Zr –КАТАЛИЗАТОРОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ($CO/NO_x/C_nH_m$)

Одним из способов снижения содержания металлов платиновой группы (МПГ: Pt, Pd, Rh) в составе катализаторов трехмаршрутных превращений (TWC: $CO/NO/C_nH_m$) является их частичная замена оксидами переходных 3d-металлов, которые характеризуются высокой подвижностью кислорода поверхности и достаточной термической устойчивостью – Co_3O_4 , CuO , Cr_2O_3 . Данные табл. 10 показывают, что активность металл-оксидной композиции Pd/ Co_3O_4 в отдельных реакциях TWC-превращений выше, чем катализатора на основе МПГ с большим содержанием палладия.

Таблица 10. Активность нанесенных на кордиерит металл-оксидных композиций в реакциях: 1) $CO(0.2\%) + O_2(1.0\%)$; 2) $C_6H_{14}(0.3\%) + O_2(5\%)$; 3) $NO(0.2\%) + CO(0.2\%)$; 20000 ч⁻¹

Состав нанесенной фазы (масс. %)	Температура достижения 50 и 90 % конверсии компонентов					
	Конверсия CO в (1)		Конверсия C_6H_{14} в (2)		Конверсия NO в (3)	
	50 %	90 %	50 %	90 %	50 %	90 %
0.2 %Pd	119	129	214	221	233	260
0.1 %Pd/5 % Co_3O_4	148	151	252	274	230	251
0.1 %Pd/2 % Co_3O_4 /3.5 % CeO_2^*	138	146	298	337	175	200
0.1 %Pd/2 % Co_3O_4 -3.5 % CeO_2^{**}	88	100	234	269	134	168

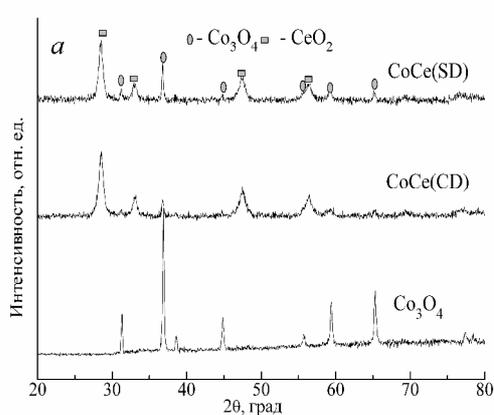
* и ** – последовательное и одновременное нанесение прекурсоров Co_3O_4 и CeO_2

Методом РФЭС установлено, что в структуре сложной металл-оксидной композиции [Co/O/Pd] палладий находится не в виде металла (Pd^0), как это имеет место в традиционных катализаторах TWC, а в заряженном состоянии, в виде катионов (Pd^{2+}) или субнанокластеров $-(O-Pd-Pd-)$ ($Pd^{\delta+}$) [50]. За счет стабилизации палладия в таком состоянии происходит увеличение общего количества активных центров и возрастание каталитической активности в окислительно-

восстановительных реакциях в процессе нейтрализации токсичных компонентов газовых выбросов автомобилей.

Регулирование редокс-характеристик каталитических композиций на основе оксидов 3d-металлов осуществляется путем их допирования оксидами редкоземельных элементов – Ce, La. Введение оксида церия (CeO_2) в состав Pd/ Co_3O_4 композиции приводит к существенному повышению ее активности (табл. 10). При этом важен порядок введения

CeO₂ – наиболее активны образцы, полученные при одновременном введении прекурсоров оксидов кобальта и церия. Данный эффект обусловлен образованием более дисперсной фазы Co₃O₄ (размер кристаллитов Co₃O₄ при последовательном введении прекурсоров составляет 56 нм, при одновременном – 26 нм, CeO₂ в обоих случаях – 14 нм) и твердых растворов указанных оксидов, согласно данным РФА (рис. 10 а). Это способствует увеличению зоны контакта оксидов, что в свою очередь ведет к образованию большого количества редокс-центров [51] и подтверждается результатами термопрограммированного восстановления водородом (ТПВВ) образцов катализаторов (рис. 10 б).



Методом РФЭС установлено, что энергия связи $2p_{3/2}$ электронов кобальта в каталитических композициях Pd–Co₃O₄–CeO₂ выше, чем в индивидуальном оксиде кобальта, что подтверждает наличие сильного взаимодействия в системе Co₃O₄–CeO₂. Сдвиг величины $E_{св}(Co2p_{3/2})$ от 779.5 до 781.3 (782.6–782.7) эВ может быть обусловлен сильным поляризационным действием кислорода оксида церия на кобальт (в Co₃O₄) на границе контакта наночастиц компонентов [50].

На рис. 11 приведены микрофотографии каталитического покрытия на поверхности керамической блочной матрицы (а), и активной фазы (б).

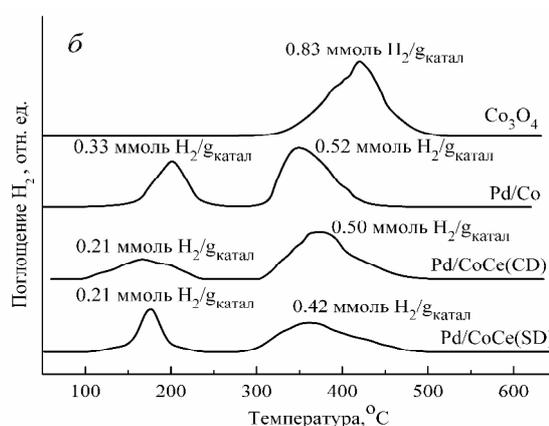


Рис. 10. Дифрактограммы (а) и профили ТПВВ (б) (Pd)–Co–оксидных катализаторов

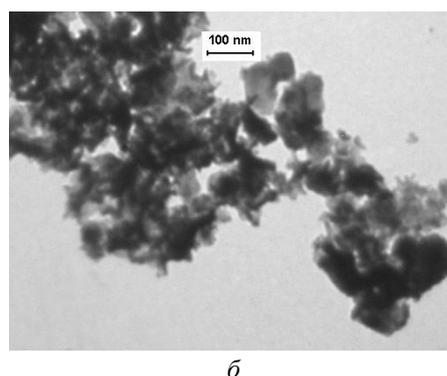
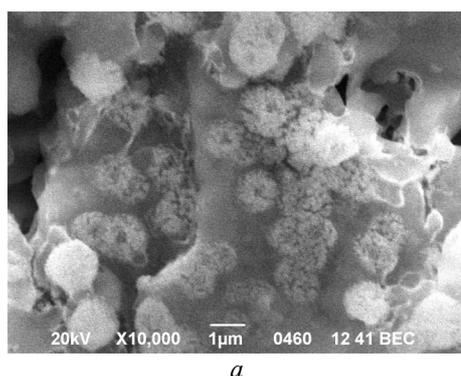


Рис. 11. Микрофотографии образцов катализатора Pd/Co₃O₄–CeO₂/кордиерит (а, СЕМ) и композиции Pd/Co₃O₄–CeO₂ (б, ТЕМ)

В табл. 11 представлены данные по активности (Pd)–Co–Ce–Zr-оксидных катализаторов, гранулированных и на структурированных носителях, в реакции совместного восстановления оксидов азота(I),(II) моно-

оксидом углерода (N₂O+NO+CO+O₂). Палладированный Co–Ce–Zr-оксидный катализатор показал высокую активность: при 160–200 °С конверсии CO, NO и N₂O составили 91–99 % и 57 % соответственно, с достижением

85 % степени превращения закиси азота при более высоких температурах порядка 300 °С. Различие температур достижения высоких конверсий оксидов азота (I), (II) в реакции их совместного восстановления монооксидом углерода может быть обусловлено различными маршрутами активации молекул NO и N₂O. Как известно, NO, активируясь на ионах Co²⁺, окисляется молекулярным кислородом до NO₂ (активных интермедиатов NO₂^{δ+}). Оксид азота(I) конкурирует с молекулярным кислородом за катионные центры, разлагаясь, поэтому восстановление N₂O в отсутствие кислорода происходит при температурах на 50–150 °С более низких, чем в условиях селективного восстановления в избытке кислорода (СКВ-процесс) [52].

Сопоставляя активности оксидных и палладированных образцов, можно однозначно говорить о положительном влиянии палладия на

активность Co–Ce–Zr-оксидных катализаторов. Практически полное превращение NO при 160 °С на катализаторе 0.1%Pd/2%Co₃O₄ + 3.5%CeO₂/ZrO₂ в реакционной смеси N₂O + NO + CO + O₂ может быть связано с протеканием на Pd при относительно низких температурах реакции окисления NO до NO₂, наиболее реакционноспособного окислителя по отношению к CO в ряду: NO₂ > O₂ > NO [53].

На наиболее активном образце структурированного катализатора состава 0.1%Pd/2%Co₃O₄+3.5%CeO₂/кордиерит в интервале 200–300 °С достигается 60–78 % конверсия закиси азота и практически полная (99 %) конверсия монооксида азота. Некоторое снижение конверсии N₂O на структурированных катализаторах по сравнению с гранулированными может быть связано с уменьшением удельной, а следовательно и активной поверхности образцов (табл. 11).

Таблица 11. Активность 0.1 %Pd/(Co, Ce, Zr)-оксидных катализаторов в реакции восстановления оксидов азота(I),(II):0.2 %N₂O, 0.2 %NO, 0.8 %CO, 0.3 % O₂; V = 6000 ч⁻¹

Катализатор (S _{уд.} , м ² /г)	Конверсия N ₂ O[NO], % /Температура, °С	Скорость превращения N ₂ O[NO] (250°С) W·10 ⁶ , моль м ⁻² мин ⁻¹
Pd/5%Co ₃ O ₄ /ZrO ₂ (5.7)	85/350 [99/200]	0.68 [1.0]
Pd/2 %Co ₃ O ₄ +3.5 %CeO ₂ /ZrO ₂ (5.8)	85/300 [99/160]	0.64 [0.93]
Pd/5 %Co ₃ O ₄ /кордиерит (1.5)	78/350 [99/300]	4.2 [9.6]
Pd/2 %Co ₃ O ₄ +3.5 %CeO ₂ /кордиерит (2.7)	78/300 [99/200]	4.8 [6.5]
Pd/2 %Co ₃ O ₄ +2.7 %CeO ₂ +0.8 %ZrO ₂ / кордиерит (3.5)	75/325 [99/260]	2.9 [5.4]

По удельным скоростям превращения N₂O и NO структурированные катализаторы (сотовая структура носителей из кордиерита) на порядок превосходят гранулированные, при этом скорость восстановления NO выше скорости восстановления N₂O как на гранулированных, так и на структурированных палладийсодержащих катализаторах. Более высокие скорости превращения NO в температурном интервале 150–300 °С обусловлены возможным протеканием реакции неполного восстановления NO до N₂O (2NO + CO → N₂O + CO₂) наряду с восстановлением до молекулярного азота NO + CO → ½N₂ + CO₂.

Важно отметить, что разработанные катализаторы не утрачивают высокую активность при наличии в реакционной среде паров воды и диоксида серы /NO(N₂O)+CO+O₂+H₂O+SO₂/ [54]. После регенерации (термообработка при 600 °С) для

палладированных катализаторов Pd/Co₃O₄–CeO₂ достигается первоначальная активность по конверсии оксида азота(I) в реакционных смесях, не содержащих соединений серы. Неполное восстановление активности дезактивированных SO_x оксидных катализаторов после регенерации может быть обусловлено изменением их характеристик, таких как дисперсность активных компонентов, состав поверхностного слоя (в результате образования сульфатов), структура и электронное состояние активной фазы каталитической композиции [55].

Таким образом, допирование кобальт-церий-цирконий оксидных композиций небольшими количествами палладия (0.1 %) существенно снижает температуры достижения высоких конверсий оксидов азота (I), (II) до 200–300 °С в реакционной смеси N₂O+NO+CO+O₂. Высокая скорость превра-

щения N_2O и NO при этом контролируется поверхностной реакцией адсорбированного CO с оксидами азота и может быть увеличена при введении некоторого избытка монооксида углерода. Полученные результаты согласуются с известными стадиями активации и взаимодействия всех компонентов реакционной системы: окислители N_2O , NO , O_2 /восстановитель CO / сложный металлоксидный катализатор $Pd-Co_3O_4-CeO_2/ZrO_2$. Сформированные на основе наиболее активных композиций структурированные катализаторы (на блочных носителях сотовой структуры из кордиерита) характеризуются высокой активностью, низким содержанием палладия, и могут быть рекомендованы для комплексной очистки выбросных газов как мобильных источников ($CO/NO_x/C_nH_m$), так и промышленных предприятий (N_2O , NO_x , CO).

РОЛЬ БИФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $DeNO_x$ -ПРОЦЕССОВ (СКВ NO , N_2O)

Для нейтрализации оксидов азота(I), (II) кислородсодержащих газовых выбросов применяют селективное каталитическое восстановление (СКВ-процесс) с использованием различных восстановителей (аммиак,

углеводороды, оксигенаты). Для достижения высокой СКВ-активности катализатор должен характеризоваться оптимальным сочетанием функциональных свойств поверхности, особенно редокс-свойств и кислотности, т.е. катализатор должен быть бифункциональным. Поэтому при выборе катализаторов для этих процессов необходимо оценивать не только окислительно-восстановительные, но и кислотные характеристики их поверхности.

С применением методов термопрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии (адсорбция пиридина) установлена корреляция СКВ-активности катализаторов (в отношении NO и N_2O) с кислотными свойствами их поверхности (силой и типом кислотных центров), охарактеризованных в [56–58].

В реакциях восстановления оксидов азота (I), (II) C_1-C_4 углеводородами наибольшую активность и селективность проявили бифункциональные катализаторы на основе оксидов переходных металлов, также допированных родием, нанесенных на диоксид циркония (Rh)- Co_xO_y/ZrO_2 (табл. 12) и цеолитов Fe(Co)/H-Цеолит (ZSM-5, морденит) благодаря определенному сочетанию окислительно-восстановительных и кислотных свойств их поверхности.

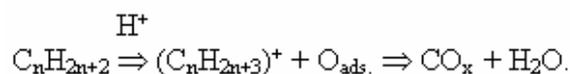
Таблица 12. СКВ активность кобальтсодержащих (10 масс. % CoO) катализаторов, нанесенных на ZrO_2 , скорость реакции СКВ $NO-CH_4$ и кислотность поверхности катализаторов (NH_3 -ТПД)

Катализатор	Конверсия NO , %/T, °C		W·10 ³ */, мол·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	Кислотность, ммоль NH_3 /г
	$C_3H_8-C_4H_{10}+NO+O_2$	CH_4+NO+O_2		
Rh-CoO/ZrO ₂	51/300	41/300	0.84	–
CoO/ZrO ₂	40/300	72/300	1.48	0.12
CoO/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	–	26/360	0.14	0.07
CoO(Mn, Fe)/SO ₄ ²⁻ / ZrO ₂	–	62/350	1.27	0.38

* W – Скорость реакции СКВ $NO-CH_4$ при 300 °C, мол·л⁻¹·мин⁻¹

В условиях СКВ N_2O углеводородами высокие конверсии закиси азота (90–94 %) достигаются при более низких (на 50–150 °C) температурах за счет активации углеводородов-восстановителей на кислотных центрах катализатора, например, на протонных (H^+) центрах цеолитов и модифицированного оксидами переходных металлов диоксида циркония. Возникающие неклассические карбокатионы взаимодействуют с адсорби-

рованным атомарным кислородом, образуя как из N_2O , так и из O_2 :



Таким образом, проявление СКВ-активности оксидных катализаторов на основе ZrO_2 и цеолитов в реакциях восстановления NO и N_2O углеводородами зависит как от химической природы, так и силы

окислительно-восстановительных и кислотных центров [59].

При совместном восстановлении оксидов азота(I), (II) C₃-C₄-алканами (особенно в условиях СКВ) при температурах 400–450 °С более высокие конверсии оксида азота(II) (60–78 %) достигаются на кобальтсодержащих катализаторах, а оксида азота(I) (90–95 %) – на железо-содержащем катализаторе, нанесенном на цеолит H-ZSM-5. Отсутствие параллельного увеличения конверсий оксидов азота(I), (II) в условиях селективного восстановления углеводородами объясняется различными

маршрутами активации N₂O и NO [58], как отмечалось выше в случае совместного восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода.

Активность кобальтсодержащих катализаторов на структурированных носителях при совместном восстановлении оксидов азота(I), (II) зависит как от состава вторичного носителя (ZrO₂, Al₂O₃, H-ZSM-5, их бинарные композиции), так и материала матрицы сотовой структуры (каолин-аэросил, кордиерит) (табл. 13).

Таблица 13. Активность структурированных кобальтсодержащих катализаторов в СКВ N₂O и NO в зависимости от состава вторичного носителя (V = 6000 ч⁻¹)

Катализатор	Конверсия N ₂ O, %/Т, °С (T _{50%}) в реакционных смесях:		Конверсия NO, %/Т, °С, в смеси 0.05 % NO + 0.09 % CH ₄ + 5 % O ₂
	0.2 % N ₂ O + 0.1 % NO + 0.1 % C ₃ -C ₄	0.2 % N ₂ O + 0.1 % NO + 0.1 % C ₃ -C ₄ + 2.5 % O ₂	
CoO/ZrO ₂ /каолин-аэросил	72/500 (470)	38/560	53-60 / 300–370
CoO/(ZrO ₂ – Al ₂ O ₃)/ кордиерит	–	23/550	46-56 / 300–370
CoO/(H-ZSM-5 – Al ₂ O ₃)/ кордиерит	83/500 (460)	58/560 (545)	50-60/350

Для процесса селективного восстановления (в избытке кислорода, СКВ-процесс) NO C₂, C₄-спиртами приготовлены высокоактивные и селективные (восстановление до N₂) катализаторы Ag/Al₂O₃/кордиерит с использованием разработанного способа формирования мезопористого Al₂O₃ на поверхности матриц сотовой структуры из синтетического кордиерита. Увеличение содержания Al₂O₃ до 45–50 вес. % в образцах Ag/Al₂O₃/кордиерит повышает их активность (снижение температур достижения 95–100 % конверсии NO) благодаря увеличению общей концентрации кислотных центров Льюиса – центров активации реагентов СКВ-процесса. Роль серебра заключается в формировании бифункциональных активных центров катализатора.

СКВ-активность серебряно-алюмооксидных катализаторов зависит не только от количества введенных компонентов, но также от поверхностной концентрации серебра. При оптимальном содержании серебра, которое зависит от спирта-восстановителя, его поверхностная концентрация достигает 0.06–0.22 мг/м², что обеспечивает локализацию серебра на поверхности оксида

алюминия преимущественно в виде ионов Ag⁺ и субнанокластеров Ag_n^{δ+} (n ≤ 8) размером до 1 нм, согласно результатов ЭСДО, РФЭС и Оже-спектроскопии, – активных центров СКВ-процесса (рис. 12). Дальнейшее увеличение содержания серебра приводит к формированию более крупных частичек металлического серебра (Ag⁰) размером 4–7 нм, на которых протекает преимущественно реакция глубокого окисления спирта кислородом без его участия в процессе восстановления NO (NO + C₂H₅OH + O₂ → N₂ + CO_x + H₂O).

Серебро участвует в формировании не только редокс-центров, но и дополнительных кислотных центров Льюиса. Импрегнирование оксида алюминия прекурсором серебра приводит к увеличению количества и силы кислотных центров Льюиса, что подтверждено методом ИК-спектроскопии (с пиридином и СО), в результате чего увеличивается СКВ-активность катализатора Ag/Al₂O₃ [60–62].

То есть, серебро (в форме Ag⁺ и Ag_n^{δ+}) в составе катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит обуславливает его бифункциональность, образуя как редокс, так и дополнительные кислотные центры Льюиса.

Таким образом, для эффективного осуществления процессов селективного восстановления оксидов азота органическими восстановителями (C_1 – C_4 -алканы, C_2, C_4 -

спирты), наличие в катализаторе бифункциональных центров является условием его высокой активности в направлении целевой реакции.

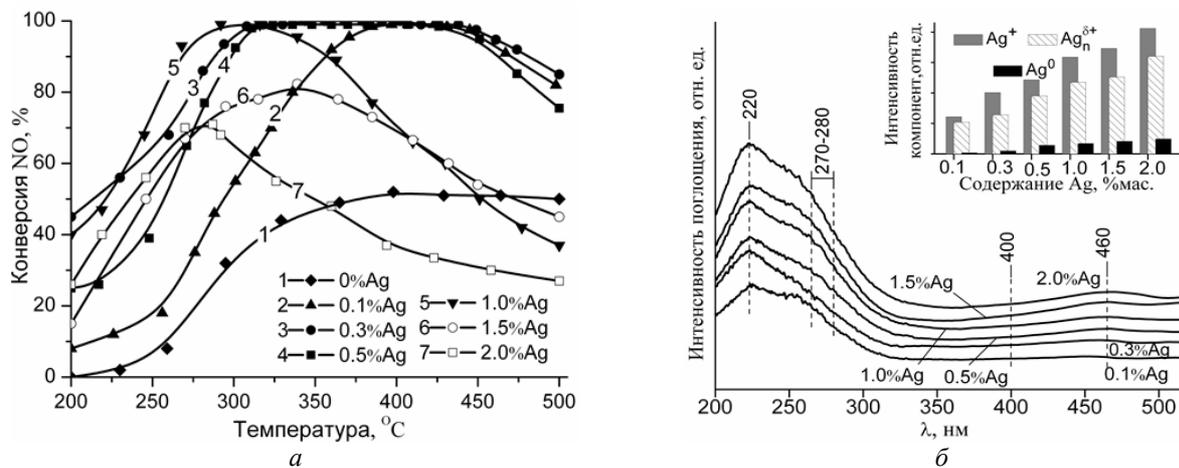


Рис. 12. Конверсия NO в процессе СКВ этанолом (а) и спектры ЭСДО (б) катализаторов Ag/48 %Al₂O₃/кордиерит с различным содержанием серебра

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги целенаправленного конструирования нанокompозитных катализаторов для процессов продуцирующего и экологического катализа, отметим наиболее важные результаты.

Разработан метод синтеза вторичного носителя в виде мелкодисперсного оксида алюминия с преимущественным размером частиц 2–4 нм; определен оптимальный состав коллоидного раствора солей алюминия для формирования слоя вторичного носителя на матрицах сотовой структуры синтетического кордиерита. При нанесении вторичного носителя Al₂O₃ происходит развитие пористой структуры керамических блочных матриц с увеличением удельной поверхности от 0.4 до 18–20 м²/г. Стабилизация вторичного носителя путем модифицирования оксидами редкоземельных элементов (CeO₂, La₂O₃) существенно повышает термостабильность пористой структуры до 900 °С.

Модифицирование поверхности структурированных никель-алюмооксидных катализаторов NiO/Al₂O₃/кордиерит оксидами щелочных и редкоземельных металлов обеспечивает стабилизацию активного компонента – металлического никеля в нанодисперсном состоянии в матрице оксида алюминия. За счет

этого достигается высокая активность катализаторов в процессах окислительной конверсии метана с получением синтез-газа, в особенности при осуществлении интегрированного процесса три-риформинга (синергетической комбинации паровой, углекислотной конверсии и частичного окисления метана).

При модифицировании поверхности структурированных катализаторов ZnO–CuO–M_xO_y/Al₂O₃/кордиерит (M: Ce, La, Ni) оксиды редкоземельных элементов стабилизируют их работу в процессе разложения метанола с получением водорода (синтез-газа), препятствуют зауглероживанию поверхности, спеканию частиц активной фазы и обеспечивают образование водорода с выходом 85–96 % при температурах выше 450 °С. Промотирующий эффект оксида никеля проявляется в существенном снижении (на 200–250 °С) температур протекания процесса с высоким выходом водорода 90–96 %.

В процессе эпоксидирования этилена закисью азота на серебряных катализаторах на структурированных носителях Ag/кордиерит выявлен промотирующий эффект добавок щелочных металлов на выход целевого продукта. Введение микропримесей Cs, K, Na повышает выход этиленоксида в 1.5–2 раза за счет увеличения селективности при снижении температуры начала реакции на 80–100 град.

При этом оптимальное содержание щелочных металлов (0.1-0.8 масс. %) снижается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$, антибатном соответствующему ряду их атомных радиусов.

Установлено влияние модифицирования поверхности структурированных катализаторов $\text{Mn, La, Ba, Sr} / (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2) / \text{кордиерит}$ (каолино-аэросил) на их активность в реакции глубокого окисления метана. Модифицирующие добавки оксидов La, Ba и Sr препятствуют процессам фазовых превращений низкотемпературных модификаций оксида алюминия, спеканию оксидов марганца и их взаимодействию с Al_2O_3 , что обеспечивает высокую активность (100 % конверсия метана достигается при температурах 550–600 °C) и термостабильность катализаторов.

Композиты сложного состава $\text{Pd} / (\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2(\text{ZrO}_2) / \text{кордиерит}$ показали высокую активность в реакциях трехмаршрутных превращений ($\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_6\text{H}_{14}$) и совместного восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода, в том числе при

наличии в реакционной среде паров воды и диоксида серы. В соответствии с результатами исследования катализаторов методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии их высокая активность может быть обусловлена образованием на поверхности высокодисперсных (10-30 нм) упорядоченных наноструктур $[-\text{Co}-\text{O}-\text{Ce}-\text{O}-\text{Pd}-]$, включающих оксиды кобальта и церия, а также палладий.

В процессах селективного восстановления оксидов азота(I), (II) $\text{C}_1\text{-C}_4$ углеводородами и C_2, C_4 -спиртами наибольшую активность и селективность проявили бифункциональные катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в особенности Co_xO_y , нанесенных на $\text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H-ZSM-5}$ и матрицы сотовой структуры (каолин-аэросил, кордиерит), серебряно-алюмооксидные $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордиерит}$ благодаря определенному сочетанию окислительно-восстановительных и кислотных свойств их поверхности (химической природы и силы редокс- и кислотных центров).

Структурно-функціональний дизайн нанокompatитних катализаторів для процесів продукующего та екологічного каталізу

**С.М. Орлик, С.О. Соловйов, А.Ю. Капран,
М.Р. Канцера, П.І. Кирієнко, Є.В. Губарені**

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
Проспект Науки, 31, Київ, 03028, Україна, orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Представлено результати досліджень, спрямованих на створення високопродуктивних нанокompatитних катализаторів нового покоління, зокрема на структуризованих носіях, з високими експлуатаційними характеристиками для ряду процесів продукующего та екологічного каталізу (риформінг метану і метанолу з отриманням водню (синтез-газу), епоксидування етилену оксидом азоту(I), глибоке окиснення метану, трикомпонентні перетворення ($\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$), DeNO_x -процеси). Показано вплив модифікування оксидами лужних і рідкісноземельних металів, роль промоторів, оптимального поєднання окисно-відновних і кислотних характеристик поверхні катализаторів на основі оксидів перехідних металів в регулюванні та оптимізації їх функціональних властивостей.

Ключові слова: *катализатори на структуризованих носіях, модифікування, метан, метанол, риформінг, глибоке окиснення, епоксидування етилену, трикомпонентні перетворення ($\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$), DeNO_x -процеси, промотування*

Structurally-functional design of nanocomposite catalysts for producing and environmental catalysis

S.M. Orlyk, S.O. Soloviev, A.Yu. Kapran,
M.R. Kantserova, P.I. Kyriienko, E.V. Gubareni

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

This paper presents the results of studies targeted at designing novel high output nanocomposite catalysts, including those on the structured supports, for a number of producing and the environmental catalysis processes (reforming of methane and methanol producing hydrogen (synthesis gas), epoxidation of ethylene with nitrogen oxide(I), deep oxidation of methane, three-component (CO/NO_x/C_nH_m) conversion, DeNO_x-processes). Effects of modifying by the oxides of alkali and rare-earth metals, the role of promoters as well as an optimum combination of redox and acidic characteristics of the surface of transition metal oxide based catalysts are shown in the regulating and optimizing their functional properties.

Keywords: catalysts on structured supports, modifying, methane, methanol, reforming, deep oxidation, epoxidation of ethylene, three-component (CO/NO_x/C_nH_m) conversion, DeNO_x-processes, promoting

ЛИТЕРАТУРА

1. Centi G., Arena G., Perathoner S. Nanostructured catalysts for NO_x storage-reduction and N₂O decomposition // *J. Catal.* – 2003. – V. 216, N 1–2. – P. 443–454.
2. Крылов О.В. Катализ на пороге XXI века. Некоторые прогнозы // *Российский химический журнал.* – 2000. – Т. 44, № 4. – С. 53–57.
3. Williams J. Monolith structures, materials, properties and uses // *Catal. Today.* – 2001. – V. 69, N 1–4. – P. 3–9.
4. Berndt M., Landri P. An overview about Engelhard approach to non-standard environmental catalysis // *Catal. Today.* – 2002. – V. 75, N 1–4. – P. 17–22.
5. Shelef M., Graham G.W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? // *Catal. Rev.* – 1994. – V. 36, N 3. – P. 433–457.
6. Cybulski A., Moulijn J. Structured catalysts and reactors, Sec. Ed.: in a book edited by A.Cybulski and J.A. Moulijn. – London, NY.: Taylor&Francis, 2005. – P. 1–18.
7. Ternan M. Large Pore Alumina // *J. Catal.* – 1994. – V. 146, N 2. – P. 598–600.
8. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. и др. Окисление мелкодисперсного углерода

REFERENCES

1. Centi G., Arena G., Perathoner S. Nanostructured catalysts for NO_x storage-reduction and N₂O decomposition. *J. Catal.* 2003. **216**(1–2): 443.
2. Krylov O.V. Catalysis on the threshold of XXI century. Some forecasts. *Ross. khim. zhur.* 2000. **44**(4): 53 [in Russian].
3. Williams J. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today.* 2001. **69**(1–4): 3.
4. Berndt M., Landri P. An overview about Engelhard approach to non-standard environmental catalysis. *Catal. Today.* 2002. **75**(1–4): 17.
5. Shelef M., Graham G.W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? *Catal. Rev.* 1994. **36**(3): 433.
6. Cybulski A., Moulijn J. *Structured catalysts and reactors.* Sec. Ed. (London; NY: Taylor&Francis, 2005).
7. Ternan M. Large pore alumina. *J. Catal.* 1994. **146**(2): 598.
8. Soloviev S.A., Kurilets Ya.P., Orlik S.N., Pavlikov V.N., Garrnash E.P. Oxidation of

- на нанесенных оксидных катализаторах // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 317–322.
9. *Исмагов Х.Р., Абдуллаев А.Б.* К вопросу термического разложения девятиводного нитрата алюминия в присутствии паров воды // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 3. – С. 668–670.
10. *Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N.* Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catal. Today*. – 2003. – V. 77, N 4. – P. 419–449.
11. *Мохначук О.В., Соловьев С.А., Сенкевич А.И.* Влияние оксидов редкоземельных элементов (CeO_2 , La_2O_3) на свойства Pd/Al_2O_3 -катализаторов восстановления оксидов азота метаном // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 44–48.
12. *Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др.* Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 137–141.
13. *Соловьев С.А., Мохначук О.В., Григорьев О.Н.* Влияние структурных и функциональных характеристик вторичного носителя Al_2O_3 на физико-химические свойства палладийсодержащих катализаторов окисления CO и CH_4 // 36. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, № 1. – С. 291–302.
14. *Иванова А.С., Мороз Э.М., Полякова Г.А.* Влияние способа получения, природы и содержания R_2O_3 ($R=Y, La, Ce$) на физико-химические свойства композиций $R_2O_3-Al_2O_3$ // Кинет. и катализ. – 1994. – Т. 35, N 5. – С. 786–790.
15. *Soloviev S.O., Kapran A.Y., Orlyk S.N., Gubareni E.V.* Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al_2O_3 -based catalysts // *J. Natural Gas Chem.* – 2011. – V. 20, N 2. – P. 184–190.
16. *Соловьев С.А., Губарени Е.В., Курилец Я.П., Орлик С.Н.* Три-риформинг метана на структурированных Ni-содержащих катализаторах. // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, №3. – С. 184–190.
17. *Орлик С.Н., Канцерова М.Р., Шашкова Т.К. и др.* Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных металлооксидных композиций в реакциях окислительной конверсии метана // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 20–31.
- finely dispersed carbon on coated oxide catalysts. *Theor. Experim. Chem.* 2003. **39**(5): 330.
9. *Ismatov H.R., Abdullaev A.B.* On the thermal decomposition of aluminum nitrate nonahydrate in the presence of water vapor. *Zh. Priklad. Khim.* 1970. **43**(3): 668 [in Russian].
10. *Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N.* Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal. Today*. 2003. **77**(4): 419.
11. *Mokhnachuk O.V., Solov'ev S.A., Senkevich A.I.* Effect of rare earth oxides (CeO_2 , La_2O_3) on properties of Pd/Al_2O_3 catalysts for reduction of nitrogen oxides by methane. *Theor. Experim. Chem.* 2006. **42**(1): 48.
12. *Ivanova A.S., Litvak G.S., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Paukshtis E.A.* Real structure of metastable forms of aluminum oxide. *Kinet. Catal.* 2000. **41**(1): 122.
13. *Soloviev S.A., Mokhnachuk O.V., Hrihorev O.N.* The influence of the structural and functional characteristics of a secondary carrier Al_2O_3 on the physicochemical properties of palladium catalysts for CO oxidation and CH_4 . In: *Nanosystems. Nanomater. Nanotechnolog.* 2004. **2**(1): 291 [in Russian].
14. *Ivanova A.S., Moroz E.M., Polyakova G.A.* Effect of method of obtaining, nature, and R_2O_3 ($R = Y, La, Ce$) content on the physical and chemicals properties of $R_2O_3-Al_2O_3$ composition. *Kinet. Catal.* 1994. **35**(5): 786 [in Russian].
15. *Soloviev S.A., Kapran A.Y., Orlyk S.N., Gubareni E.V.* Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al_2O_3 -based catalysts. *J. Natural Gas Chem.* 2011. **20**(2): 184.
16. *Soloviev S.A., Gubareni E.V., Kurilets Ya.P., Orlik S.N.* Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts. *Theor. Experim. Chem.* 2012. **48**(3): 199.
17. *Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A.* Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion methane. *Theor. Experim. Chem.* 2013. **49**(1): 22.

18. Harshini D., Yoon C.W., Han J. et al. Catalytic steam reforming of propane over Ni/LaAlO₃ catalysts: influence of preparation methods and OSC on activity and stability // *Catal. Lett.* – 2011. – V. 142, N 2. – P. 205–212.
19. Zhu Y.–A. Chen D., Zhou X.G., Yuan W.K. DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst // *Catal. Today.* – 2009. – V. 148, N 3–4. – P. 260–267.
20. Schuyten S., Wolf E. Selective combinatorial studies on Ce and Zr promoted Cu/Zn/Pd catalysts for hydrogen production via methanol oxidative reforming // *Catal. Lett.* – 2006. – V. 106, N 1–2. – P. 7–14.
21. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes // *J. Intern. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38, N 22. – P. 9541–9552.
22. Cheng W.–H. Reaction and XRD studies on Cu based methanol decomposition catalysts: role of constituents and development of high activity multicomponent catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1995. – V. 130, N 1. – P. 13–30.
23. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – V. 61, N 8. – P. 2540–2549.
24. Shiozaki R., Hayakawa T., Liu Y. et al. Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from synthetic anionic clays // *Catal. Lett.* – 1999. – V. 58, N 2–3. – P. 131–140.
25. Xi J., Wang Z., Lu G. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – V. 225, N 1–2. – P. 77–86.
26. Kapran A.Yu., Soloviev S.O., Orlyk S.N. Decomposition and partial oxidation of methanol over metal oxide Cu-Zn-Ce-based monoliths // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – V. 101, N 2. – P. 343–353.
27. Kapran A.Yu., Orlyk S.N., Soloviev S.O. Decomposition of methanol on ZnO(CeO₂, La₂O₃)-CuO-NiO-based monoliths // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2015. – V. 114, N 1. – P. 135–145. DOI 10.1007/s11144-014-0765-4.
28. Yang R., Xing C., Lv C. et al. Promotional effect of La₂O₃ and CeO₂ on Ni/γ-Al₂O₃
18. Harshini D., Yoon C.W., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Lim T.H. Catalytic steam reforming of propane over Ni/LaAlO₃ catalysts: influence of preparation methods and OSC on activity and stability. *Catal. Lett.* 2011. **142**(2): 205.
19. Zhu Y.–A. Chen D., Zhou X.G. Yuan W.K. DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst. *Catal. Today.* 2009. **148**(3–4): 260.
20. Schuyten S., Wolf E. Selective combinatorial studies on Ce and Zr promoted Cu/Zn/Pd catalysts for hydrogen production via methanol oxidative reforming. *Catal. Lett.* 2006. **106**(1–2): 7.
21. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *J. Intern. Hydrogen Energy.* 2013. **38**(22): 9541.
22. Cheng W.–H. Reaction and XRD studies on Cu based methanol decomposition catalysts: role of constituents and development of high activity multicomponent catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. **130**(1): 13.
23. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures. *Chem. Eng. Sci.* 2006. **61**(8): 2540.
24. Shiozaki R., Hayakawa T., Liu Y., Ishii T., Kumagai M., Hamakawa S., Suzuki K., Itoh T., Shishido T., Takehira K. Methanol decomposition to synthesis gas over supported Pd catalysts prepared from synthetic anionic clays. *Catal. Lett.* 1999. **58**(2–3): 131.
25. Xi J., Wang Z., Lu G. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decomposition. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. **225**(1–2): 77.
26. Kapran A.Yu., Soloviev S.A., Orlyk S.N. Decomposition and partial oxidation of methanol over metal oxide Cu-Zn-Ce-based monoliths. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2010. **101**(2): 343.
27. Kapran A.Yu., Orlyk S.N., Soloviev S.A. Decomposition of methanol on ZnO(CeO₂, La₂O₃)-CuO-NiO-based monoliths. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2015. **114**(1): 135.
28. Yang R., Xing C., Lv C., Shi L., Tsubaki N. Promotional effect of La₂O₃ and CeO₂ on

- catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2010. – V. 385, N 1–2. – P. 92–100.
29. Matas Güell B., Torres da Silva I.M., Seshan K., Lefferts L. Sustainable route to hydrogen – Design of stable catalysts for the steam gasification of biomass related oxygenates // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2009. – V. 88, N 1–2. – P. 59–65.
30. Özbek M.O., van Santen R.A. The mechanism of ethylene epoxidation catalysis // *Catal. Lett.* – 2013. – V. 143, N 2. – P. 131–141.
31. Minahan D.M., Hoflund G.B., Epling W.S., Schoenfeld D.W. Study of Cs-promoted, α -alumina-supported silver, ethylene epoxidation catalysts. III. Characterization of Cs-promoted and nonpromoted catalysts // *J. Catal.* – 1997. – V. 168, N 2. – P. 393–399.
32. Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S. Size effects in ethylene oxidation on silver catalysts. Influence of support and Cs promoter // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1995. – V. 126, N 1. – P. 67–84.
33. *United States Patent 1998878*. Process for the production of ethylene oxide / Lefort T.E. – 23 April 1935.
34. Рубаник М.Я., Холявенко К.М., Гороховатский Я.Б. и др. Исследование влияния макрофакторов на скорость каталитического окисления этилена // *Укр. хим. журн.* – 1956. – Т. 22, № 2. – С. 190–196.
35. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б. Неполное каталитическое окисление олефинов. – Киев: Техніка, 1964. – 236 с.
36. Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И. Гидроксирование ароматических соединений закисью азота. Новые возможности окислительного катализа на цеолитах // *Успехи химии.* – 1992. – Т. 61, № 11. – С. 2062–2077.
37. Grant R.B., Harbach Ch.A.J., Lambert R.M., Tan S.A. Alkali metal, chlorine and other promoters in the silver-catalysed selective oxidation of ethylene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1.* – 1987. – V. 83, N 7. – P. 2035–2046.
38. Tan S.A., Grant R.B., Lambert R.M. The silver-catalysed decomposition of N₂O and the catalytic oxidation of ethylene by N₂O over Ag(111) and Ag/ α -Al₂O₃ // *J. Catal.* – 1987. – V. 104, N 1. – P. 156–163.
39. Yong Y.S., Cant N.W. Comparative study of nitrous oxide and oxygen as oxidants for the Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. **385**(1–2): 92.
29. Matas Güell B., Torres da Silva I.M., Seshan K., Lefferts L. Sustainable route to hydrogen – Design of stable catalysts for the steam gasification of biomass related oxygenates. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. **88**(1–2): 59.
30. Özbek M.O., van Santen R.A. The mechanism of ethylene epoxidation catalysis. *Catal. Lett.* 2013. **143**(2): 131.
31. Minahan D.M., Hoflund G.B., Epling W.S., Schoenfeld D.W. Study of Cs-promoted, α -alumina-supported silver, ethylene epoxidation catalysts. III. Characterization of Cs-promoted and nonpromoted catalysts. *J. Catal.* 1997. **168**(2): 393.
32. Goncharova S.N., Paukshtis E.A., Bal'zhinimaev B.S. Size effects in ethylene oxidation on silver catalysts. Influence of support and Cs promoter. *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. **126**(1): 67.
33. *United States Patent 1998878*. Lefort T.E. *Process for the production of ethylene oxide*. (23 April 1935).
34. Rubanik M.Ya., Kholyavenko K.M., Gorokhovatsky Ya.B. et al. Research of influence of macrofactors on the rate of the catalytic oxidation of ethylene. *Ukr. Khim. Zhurn.* 1956. **22**(2): 190 [in Russian].
35. Rubanik M.Ya., Gorokhovatsky Ya.B. *Partial Catalytic Oxidation of Olefins*. (Kiev: Tekhnika, 1964) [in Russian].
36. Kharitonov A.S., Sobolev V.I., Panov G.I. Hydroxylation of aromatic compounds by nitrous oxide. New possibilities of oxidative zeolite catalysis on zeolites. *Russ. Chem. Reviews.* 1992. **61**(11): 1130.
37. Grant R.B., Harbach Ch.A.J., Lambert R.M., Tan S.A. Alkali metal, chlorine and other promoters in the silver-catalysed selective oxidation of ethylene. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1.* 1987. **83**(7): 2035.
38. Tan S.A., Grant R.B., Lambert R.M. The silver-catalysed decomposition of N₂O and the catalytic oxidation of ethylene by N₂O over Ag(111) and Ag/ α -Al₂O₃. *J. Catal.* 1987. **104**(1): 156.
39. Yong Y.S., Cant N.W. Comparative study of nitrous oxide and oxygen as oxidants for the

- conversion of ethylene to ethylene oxide over silver // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 48, N 1. – P. 37–50.
40. Egashira M., Kuczkowski R.L., Cant N.W. The stereochemistry of ethylene-1,2- d_2 epoxidation over silver catalysts // *J. Catal.* – 1980. – V. 65, N 2. – P. 297–310.
41. Капран А.Ю., Орлик С.Н. Влияние добавок щелочных металлов на активность и селективность структурированных серебряных катализаторов в реакции эпоксидирования этилена оксидом азота (I) // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 360–363.
42. Рему Г. Курс неорганической химии. Т.1. – Москва: Мир. – 1972. – 824 с.
43. Боронин А.И., Авдеев В.И., Кошчев С.В. и др. Развитие представлений о квазимолекулярной природе электрофильного кислорода, участвующего в реакции эпоксидирования этилена на серебре // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 721–741.
44. Пат. 77552 Украина, В 01 J 21/04. Катализатор для глубокого окисления углеводородов / Канцерова М.Р., Орлик С.Н., Соловьев С.А. – Опубл. 25.02.2013. Бюл. № 4
45. Канцерова 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.
46. Пат. 65892 Украина, 01 J 37/02. Способ приготовления катализатора глубокого окисления метана / Космамбетова Г.Р., Канцерова М.Р., Орлик С.Н. – Опубл. 15.04.2004. Бюл. № 4.
47. Choudhary V.R., Rajput A.M., Prabhakar B. Low temperature oxidative conversion of methane to syngas over NiO-CaO catalyst // *Catal. Lett.* – 1992. – V. 15, N 4. – P. 363–370.
48. Vergunst T., Linders M.J.G., Kapteijn F., Moulijn J.A. Carbon-based monolithic structures // *Catal. Rev.* – 2001. – V. 43, N 3. – P. 291–314.
49. Gandia L., Vicente M., Gil A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2000. – V. 196, N 2. – P. 281–292.
- conversion of ethylene to ethylene oxide over silver. *Appl. Catal.* 1989. **48**(1): 37.
40. Egashira M., Kuczkowski R.L., Cant N.W. The stereochemistry of ethylene-1,2- d_2 epoxidation over silver catalysts. *J. Catal.* 1980. **65**(2): 297.
41. Kapran A.Yu., Orlik S.N. Effect of alkali metal additives on the activity and selectivity of structured silver catalysts in epoxidation of ethylene by nitrogen(I) oxide. *Theor. Experim. Chem.* 2005. **41**(6): 377.
42. Remy H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Band 1.* (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1970)
43. Boronin A.I., Avdeev V.I., Koshcheev S.V., Murzakhmetov K.T., Ruzankin S.F., Zhidomirov G.M. The concept of quasimolecular electrophilic oxygen in ethylene epoxidation over silver. *Kinet. Catal.* 1999. **40**(5): 721 [in Russian].
44. Ukrainian Patent 77552. Kantserova M.R., Orlik S.N., Soloviov S.A. *Catalyst for the deep oxidation of hydrocarbons.* (25 February 2013).
45. Kantserova M.R., Orlik S.N. Effect of a structure–size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation. *Kinet. Catal.* 2007. **48**(3): 414.
46. Ukrainian Patent 65892. Kosmambetova G.R., Kantserova M.R., Orlik S.N. *The method of preparation of catalyst of deep oxidation of methane.* (15 April 2004).
47. Choudhary V.R., Rajput A.M., Prabhakar B. Low temperature oxidative conversion of methane to syngas over NiO-CaO catalyst. *Catal. Lett.* 1992. **15**(4): 363.
48. Vergunst T., Linders M.J.G., Kapteijn F., Moulijn J.A. Carbon-based monolithic structures. *Catal. Rev.* 2001. **43**(3): 291.
49. Gandia L., Vicente M., Gil A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. **196**(2): 281.

50. Soloviev S.O., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of CeO₂ and Al₂O₃ on the activity of Pd/Co₃O₄/cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions (CO/NO/C_nH_m) // *J. Environ. Sci. (China)*. – 2012. – V. 24, N 7. – P. 1327–1333.
51. Кириенко П.И., Соловьев С.А., Орлик С.Н. Влияние CeO₂ на свойства катализатора Pd/Co₃O₄/кордиерит в конверсии CO, NO и углеводородов // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 38–43.
52. Бойчук Т.М., Стружко В.Л., Орлик С.Н. Восстановление N₂O и NO на железо- и кобальтсодержащих катализаторах на основе H-ZSM-5 и ZrO₂ // *Журн. прикл. химии*. – 2010. – Т. 83, № 10. – С. 1602–1609.
53. Martsenyuk-Kukharuk M.G., Orlik S.N., Ostapyuk V.A. Development and investigation of the catalysts for complex purification of natural gas combustion product. - G.A. Centi et al. (ed.), *Environmental Catalysis*. – 1995, SCI Publishers, Rome, pp. 567-570.
54. Кириенко П.И., Бойчук Т.М., Орлик С.Н., Соловьев С.А. Влияние H₂O и SO₂ на активность кобальтоксидных нанесенных катализаторов в процессах восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода и C₃-C₄ алканами // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 370–375.
55. Досумов К.Д. Деактивация полиоксидных катализаторов и их регенерация // *Катализ в промышленности*. – 2009. – № 2. – С.43–48.
56. Орлик С.Н. Комбинированное влияние окислительно-восстановительных свойств катализаторов в редокс-превращениях оксидов азота и метана // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 537–544.
57. Orlyk S.N. Design of bifunctional catalysts for nitrogen(I), (II) oxides reduction by C₁-, C₃-C₄-hydrocarbons at H₂O and SO₂ presence // *Catal. Today*. – 2012. – V. 191. – P. 79–86.
58. Орлик С.Н., Миронюк Т.В., Бойчук Т.М. Структурно-функциональный дизайн катализаторов конверсии оксидов азота(I), (II) // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 67–87.
59. Orlyk S.M., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Surface active sites of modified zeolites and zirconia in the conversion of nitrogen(I,II) oxides // *Ads. Sci. Tech.* – 2007. – V. 25, N 1. – P. 23–33.
50. Soloviev S.A., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of CeO₂ and Al₂O₃ on the activity of Pd/Co₃O₄/cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions (CO/NO/C_nH_m). *J. Environ. Sci. (China)*. 2012. **24**(7): 1327.
51. Kirienko P.I., Soloviev S.A., Orlik S.N. Effect of CeO₂ on the properties of the Pd/Co₃O₄/cordierite catalyst in the conversion of CO, NO, and hydrocarbons. *Theor. Experim. Chem*. 2010. **46**(1): 39.
52. Boichuk T.M., Struzhko V.L., Orlik S.N. Reduction of N₂ O and NO over H-ZSM-5- and ZrO₂-supported iron- and cobalt-containing catalysts. *Russ. J. Applied. Chem*. 2010. **83**(10): 1742.
53. Martsenyuk-Kukharuk M.G., Orlik S.N., Ostapyuk V.A. *Development and investigation of the catalysts for complex purification of natural gas combustion products*. Environmental Catalysis. (Rome: SCI Publishers, 1995).
54. Kirienko P.I., Boichuk T.M., Orlik S.N., Soloviev S.A. Influence of H₂O and SO₂ on the activity of deposited cobalt oxide catalysts in the processes of reduction of nitrogen(I),(II) oxides with carbon monoxide and C₃-C₄ alkanes. *Theor. Experim. Chem*. 2011. **47**(6): 384.
55. Dosumov K. Deactivation of polyoxide catalysts and their regeneration. *Catal. Prom*. 2009. **2**: 43 [in Russian].
56. Orlik S.N. Combined effect of the redox and acid-base properties of catalysts in redox conversions of nitrogen oxides and methane. *Kinet. Catal*. 2008. **49**(4): 537.
57. Orlyk S.N. Design of bifunctional catalysts for nitrogen(I), (II) oxides reduction by C₁-, C₃-C₄-hydrocarbons at H₂O and SO₂ presence. *Catal. Today*. 2012. **191**: 79.
58. Orlyk S.N., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Structural functional design of catalysts for conversion of nitrogen (I, II) oxides. *Theor. Experim. Chem*. 2012. **48**(2): 73.
59. Orlyk S.M., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Surface active sites of modified zeolites and zirconia in the conversion of nitrogen(I,II) oxides. *Ads. Sci. Tech*. 2007. **25**(1): 23.

-
60. Popovych N., Kirienko P., Soloviev S., Orlyk S. Selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃/cordierite: Effect of the surface concentration of silver // *Catal. Today*. – 2012. – 191. – P. 38–41.
61. Попович Н.А., Кириенко П.И., Соловьев С.А. и др. Роль активных компонентов катализатора Ag/Al₂O₃/кордиерит в процессе селективного восстановления NO этанолом // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 240–244.
62. Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S. et. al. Remarkable activity of Ag/Al₂O₃/cordierite catalysts in SCR of NO with ethanol and butanol // *Appl. Catal. B*. – 2013. – V. 140–141. – P. 691–699.
60. Popovych N., Kirienko P., Soloviev S., Orlyk S. Selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃/cordierite: Effect of the surface concentration of silver. *Catal. Today*. 2012. **191**: 38.
61. Popovich N.A., Kirienko P.I., Soloviev S.A. Orlik S.N., Dzwigaj S. Role of active components of an Ag/Al₂O₃/cordierite catalyst in selective reduction of NO by ethanol. *Theor. Experim. Chem*. 2012. **48**(4): 258.
62. Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S. Orlyk S. Remarkable activity of Ag/Al₂O₃/cordierite catalysts in SCR of NO with ethanol and butanol. *Appl. Catal. B*. 2013. **140–141**: 691.

Поступила 17.11.2014, принята 19.06.2015