

УДК 541.128.3'34:542.943.7:547.21:546.711'623-31:543.226'

## Эффект термоактивации в каталитических системах $MnO_x/Al_2O_3$ для процессов глубокого окисления углеводородов

П. Г. Цырульников

ПАВЕЛ ГРИГОРЬЕВИЧ ЦЫРУЛЬНИКОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов для высокотемпературных процессов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-22-75, факс (3812)64-61-56, E-mail tsyr@ihcp1.oscsbras.ru

### Введение

Глубокое окисление органических соединений и СО до  $H_2O$  и  $CO_2$  является основными реакциями экологического катализа, включая процесс экологически чистого сжигания топлив. Температурный интервал протекания реакций глубокого окисления чрезвычайно широк — от температур, близких к комнатной, до превышающих  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Важно, чтобы после функционирования в условиях высоких температур катализаторы сохраняли свою активность при более низких температурах.

Разработка термостабильных катализаторов весьма актуальна в практическом отношении. Каталитические реакции глубокого окисления реализуются во многих процессах (реверс-процесс, дожигание выхлопных газов автотранспорта, каталитическое сжигание топлива и др.) [1–7].

В фундаментальном плане важно исследовать, как влияет высокотемпературная обработка на удельную каталитическую активность и на физико-химическое состояние катализатора.

Как правило, высокотемпературная обработка приводит к спеканию и рекристаллизации активного компонента катализатора, к отжигу дефектов и снижению каталитической активности. Вместе с тем достаточно часто наблюдается противоположное явление — увеличение каталитической активности в результате прокаливания катализаторов при высоких температурах. Такое поведение каталитических систем служит предпосылкой для создания термостабильных катализаторов глубокого окисления (дожигания).

Одним из наиболее показательных примеров необычного поведения катализаторов является открытый сотрудниками Института проблем переработки углеводородов СО РАН эффект термоактивации оксидных алюмомарганцевых катализаторов  $MnO_x/Al_2O_3$  глубокого окисления углеводородов [8, 9], который оказался характерным и для систем  $MnO_x/ZrO_2$  и нанесенных на оксиды Pt (Pd) катализаторов. Следует однако отметить, что опубликовано несколько работ других

авторов, касающихся эффекта термоактивации в оксидной алюмомарганцевой системе (см., например, [10, 11]).

Эффект резкого увеличения активности нанесенных катализаторов  $MnO_x/Al_2O_3$  глубокого окисления после прокаливания их при  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  иллюстрирует рис. 1. Катализаторы готовили пропиткой носителей  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  и  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  раствором нитрата марганца с последующей сушкой при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч и прокаливанием при температуре в интервале  $400\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6–8 ч.

Из рис. 1 видно, что удельная активность нанесенных катализаторов  $MnO_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$  в реакции глубокого окисления *n*-бутана резко возрастает (~ в 20 раз) после прокаливания их при температуре  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом активность приближается к активности лучших нанесенных оксидных катализаторов  $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$  (ИК-12-1) и  $CuCr_2O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$  (ИК-12-2, ИКТ-12-8) [12], но эти катализаторы после прокаливания при  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  претерпевают фазовые превращения и теряют активность и прочность.

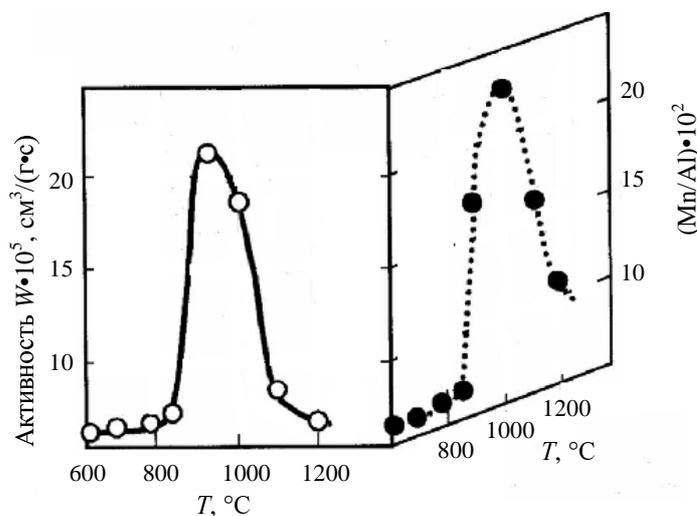


Рис. 1. Зависимости активности катализаторов  $MnO_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$  в реакции глубокого окисления *n*-бутана и мольного соотношения  $Mn/Al$  в поверхностном слое катализатора от температуры прокаливания

Возрастание каталитической активности системы  $MnO_x/Al_2O_3$  в результате высокотемпературного прокаливания имеет общий характер по отношению к реакциям окисления углеводородов. Исследование активности этих катализаторов в реакциях окисления CO, *n*-бутана, бензола и кумола в сопоставлении с активностью индивидуальных оксидов марганца ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ) показало, что во всех исследованных реакциях термоактивированные образцы системы  $MnO_x/Al_2O_3$  (температура прокаливания 900–1000 °С) во много раз активнее прокаленных при более низких температурах ( $\leq 800$  °С). Эксперименты подтвердили, что образцы индивидуального оксида  $MnO_x$  теряют свою активность при прокаливании.

В ИППУ СО РАН ведутся исследования по изучению механизма эффекта термоактивности и влияния его на структуру и свойства каталитической системы  $MnO_x/Al_2O_3$ . Эти знания являются теоретической базой для усовершенствования технологии приготовления существующих катализаторов глубокого окисления углеводородов, а также для разработки катализаторов для других процессов.

#### Фазовые и структурные превращения в системе $MnO_x/Al_2O_3$ при прокаливании

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), мольное соотношение Mn/Al в поверхностном слое катализаторов  $MnO_x/Al_2O_3$  изменяется при варьировании температуры предварительного прокаливания симбатно с изменением активности катализатора (см. рис. 1). Это означает, что поверхностная концентрация ионов марганца проходит через максимум в образцах, прокаленных в интервале температур 900–1000 °С. Отсюда можно заключить, что при этих температурах происходит диспергирование частиц оксида марганца на поверхности носителя.

Метод РФЭС дает важную информацию о ионном состоянии ионов марганца в катализаторе. Прежде всего следует отметить высокую энергию связи электрона на уровне Mn  $2p_{3/2}$  (641,4–643,3 эВ), не характерную для состояния  $Mn^{2+}$  в образцах, прокаленных при температуре более 900 °С. В случае наличия  $Mn^{2+}$  в приповерхностном слое должна наблюдаться интенсивная спутанная линия, обусловленная отрывом электрона уровня Mn  $2p$  ионов  $Mn^{2+}$ . Но, поскольку эта линия в спектре РФЭС отсутствует, это значит, что в поверхностных слоях частиц оксидов марганца, как массивных образцов, так и нанесенных, нет ионов  $Mn^{2+}$ . Это объясняется способностью оксидов марганца при охлаждении от высоких температур реокисляться кислородом воздуха до более высоких степеней окисления Mn.

Общепринятым является мнение о том, что каталитическая активность оксидов в процессах глубокого окисления коррелирует с количеством слабо связанного кислорода на поверхности катализатора.

Нами был поставлен эксперимент по титрованию водородом при различных температурах кислорода, содержащегося в поверхностном слое катализатора 10% (мол.)  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ , прокаленного при 500 и 1000 °С. Результат оказался весьма показательным: восстановление нанесенного оксида марганца в образце  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ , прокаленного при 500 °С, протекает

в гораздо меньшей степени и при более высоких температурах, чем в случае катализатора, прокаленного при 1000 °С. Так, при температуре титрования 400 °С мольный процент поглощенного водорода  $H_2$  (титр.)/ $MnO_x$  в 7,5 раз больше для образца, прокаленного при 1000 °С, чем для прокаленного при 500 °С.

Катализаторы  $MnO_x/\alpha-Al_2O_3$  также проявляют эффект термоактивации, причем максимальные значения активности близки к значениям, полученным для катализаторов  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ , после предварительного прокаливания при 900–1000 °С. Различие в том, что активность системы  $MnO_x/\alpha-Al_2O_3$  сразу монотонно возрастает с повышением температуры предварительного прокаливания до максимальных значений. Наблюдается также аналогичная зависимость мольного соотношения Mn/Al от температуры прокаливания [9].

Результаты рентгеновского фазового анализа (РФА) также оказались весьма неожиданными. Несмотря на высокотемпературное прокаливание (900–1000 °С) и значительную концентрацию оксида марганца в катализаторе, пики, относящиеся к оксидам марганца, на дифрактограммах не появляются. В катализаторе, прошедшего термообработку при 900 °С, присутствуют  $\delta$ - и  $\theta$ - $Al_2O_3$ , а доля  $\alpha$ - $Al_2O_3$  составляет около 70%. После прокаливания при 1000 °С обнаруживается только  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Это означает, что оксид марганца находится в дисперсном и рентгеноаморфном состояниях. Кроме того, в присутствии оксида марганца  $\gamma$ - $Al_2O_3$  полностью переходит в корунд ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) при 1000 °С, что на 150–200 °С ниже обычной температур превращения  $\gamma$ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - $Al_2O_3$ .

Такие же по сути результаты получены в работе [11]. Отметим, что в данной работе авторы использовали прокаленный при 1000 °С нанесенный алюмомарганцевый катализатор для селективного восстановления оксида азота NO пропиленом, причем его активность находится на уровне активности катализатора 0,5% Pt/ $Al_2O_3$ . Ограниченное применение физических методов исследования (кроме РФА использовали только ЭПР) позволило сделать лишь предположительный вывод о том, что при 1000 °С ионы  $Mn^{2+}$  переходят в состояние  $Mn^{3+}$ , которое и обеспечивает высокую активность катализатора в исследуемой реакции. Вероятно, авторы не учли, что  $Mn^{2+}$  может реокисляться до  $Mn^{3+}$  не при 1000 °С, а при охлаждении от 1000 °С на воздухе.

Возникает естественный вопрос: связано ли обнаруженное увеличение каталитической активности в реакциях глубокого окисления только с возрастанием дисперсности оксида марганца на поверхности носителя  $\alpha$ - $Al_2O_3$  или, кроме этого, образующиеся в интервале 900–1000 °С частицы оксида марганца обладают другим составом и структурой, делающими их более активными?

Сопоставление удельной каталитической активности оксида марганца, распределенного по поверхности алюмооксидного носителя после прокаливания катализатора при 1000 °С, с аналогичной величиной для  $Mn_3O_4$  — оксида, который должен образоваться при этой температуре в отсутствие носителя, дает разницу в активности (относительно реакции глубокого окисления *n*-бутана) более чем в два порядка в пользу оксида марганца в термоактивированном алюмомарган-

цевом катализаторе. Поскольку энергия активации этой реакции для исследованных образцов примерно одинакова (75 кДж/моль), то такое резкое увеличение активности может быть связано с возрастанием числа активных центров и с особенностями состава и структуры частиц оксида марганца.

Так как активный компонент оказался рентгеноаморфным, то для его исследования были использованы наряду с РФЭС также EXAFS, ИК-спектроскопия и электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой области [13].

Остановимся на результатах исследования образцов 6,1% (мол.)  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , предварительно прокаленных в интервале температур 500—1100 °С.

Согласно данным ИК-спектроскопии, в интервале 900—1000 °С осуществляется переход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что подтверждает результаты РФА [9]. Обычные температуры перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  равны 1000 и 1200 °С, соответственно. Очевидно, что изменение температур фазовых переходов вызвано взаимодействием нанесенного оксида марганца с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Согласно данным ЭСДО, для катализатора, прокаленного при 500 °С, имеет место неселективное поглощение, обусловленное присутствием в катализаторе крупных (60—80 нм) частиц оксида марганца (данные РФА [9]). В спектрах образцов, прокаленных при 900 °С, неселективное поглощение сильно уменьшено, особенно, в интервале 32000—11000  $\text{см}^{-1}$ . Отмеченное изменение может быть объяснено диспергированием активного компонента катализатора. Действительно, уменьшение размера частиц приводит к локализации свободных носителей заряда и уменьшению неселективного поглощения в спектре ЭСДО. После прокаливания при 1000 °С появляется полоса поглощения при 28000  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в образце  $\text{Mn}^{2+}$ . Прокаливание при 1100 °С вызывает усиление интенсивности этой полосы, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы 20000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении.

Из прокаленных катализаторов активный оксид марганца был элюирован подкисленными растворами KI. Ни из одного образца марганец не удалялся полностью, будучи, по-видимому, растворенным в носителе. Так, в спектре ЭСДО прокаленного при 600 °С катализатора после отмывки оксида марганца наблюдается полоса поглощения 20000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении в решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . После прокаливания при 900 и 1000 °С и удаления оксида марганца эта полоса расщепляется на две: 20800 и 19100  $\text{см}^{-1}$ , что также свидетельствует о нахождении  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении, но уже, по-видимому, в решетке  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Данные исследований методом EXAFS образца 6,1% (мол.)  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленного при различных температурах, позволили установить, как изменяется структура активного компонента в результате прокаливания в интервале 800—1000 °С.

Набор расстояний Mn—O и Mn—Mn для прокаленного при 800 °С катализатора соответствует  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Что касается структуры активного компонента в образце, прокаленном при 900 °С, то это предположительно образование, переходное от  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  к шпинельной структуре, в которой ионы марганца

перемещаются в ранее запрещенные позиции — кислородные вакансии.

Метод EXAFS показал, что после прокаливания при 1000 °С наблюдаемые в образце  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  расстояния Mn—O и Mn—Mn хорошо соответствуют шпинели  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , и не исключено внедрение ионов алюминия в решетку  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Действительно, определенное в экспериментах с элюированием активного компонента подкисленными растворами KI соотношение Al/Mn оказалось равным  $\approx 1/10$ . Такое количество алюминия в образце вполне может приводить к аморфизации и искажению структуры оксидов. Таким образом, можно было заключить, что термоактивация алюмомарганцевых катализаторов приводит к образованию твердых растворов ионов алюминия в оксидах марганца и, наоборот, ионов марганца в образующемся корунде  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, причиной формирования новых, каталитически активных образований может быть реокисление  $\text{Mn}^{2+}$  при охлаждении от высоких температур на воздухе и переход ионов из тетраэдрического окружения в октаэдрическое.

Обобщая полученные результаты, сформулируем основные выводы. При термоактивации системы  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 900—1000 °С происходят следующие процессы: 1) образование высокотемпературных форм оксида алюминия, преимущественно корунда; 2) входение и стабилизация  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрические вакансии структуры оксида алюминия ( $\theta$ - или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); 3) образование дефектных, каталитически активных, аморфизованных структур оксида марганца, представляющих собой кластеры фаз  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и переходной к ней фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , модифицированные ионами алюминия; внедрение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру оксидов марганца способствует стабилизации высокой дисперсности (аморфизации) модифицированного ими оксида марганца; 4) начало образования алюмомарганцевых шпинелей — фаз взаимодействия между частицами оксида марганца и корундом, препятствующих спеканию активного компонента, т.е. его термостабилизации.

Учитывая, что кристаллизация в регулярную шпинель  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  при 1100 °С и начало образования стехиометрического алюмината  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  приводят к снижению активности, можно заключить, что именно аморфизованные дефектные структуры определяют высокую активность катализаторов, термоактивированных при 900—1000 °С.

Представление о генезисе катализатора подтверждается электронно-микроскопическим экспериментом *in situ*, выполненным В.И. Зайковским (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), с использованием исходного образца 10% (масс.)  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленного на воздухе при 600 °С. При увеличении интенсивности электронного пучка, направленного на образец, его температура повышалась до 900—950 °С и при достижении этих температур резко, почти взрывообразно изменялась морфология частиц катализатора и их структура — быстро образовывались кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и происходило диспергирование оксида марганца с формированием мелких частиц на поверхности корунда, аналогичных частицам в образцах 10%  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленных при 1000 °С. Микрофотографии этого катализатора демонстрируют крупные, округлые частицы корунда размером порядка

100 нм и закрепленные на их поверхности дефектные блочные частицы оксида марганца размером 6–10 нм.

Результаты проведенного исследования позволили составить схему фазовых превращений в системе  $MnO_x/Al_2O_3$  при изменении температуры прокаливания катализатора (продолжительность прокаливании ~6 ч) (см. схему 1).

Схема 1

- 1) (500–800 °C)  $\gamma-Al_2O_3 + Mn^{2+} + O_2 \rightarrow [(Mn^{3+})_{окт}-\gamma-Al_2O_3] + \beta-Mn_2O_3 \rightarrow$
- 2) (900 °C)  $[MnO_x-Al^{3+}](ам.) + [Mn^{3+}-\delta-Al_2O_3] + [Mn^{3+}-\alpha-Al_2O_3] \rightarrow$
- 3) (1000 °C)  $[Mn_3O_4-Al^{3+}](ам.) + [Mn^{3+}-\delta-Al_2O_3]$  следы +  $[Mn^{3+}-\alpha-Al_2O_3] \rightarrow$
- 4) (1100 °C)  $[(Mn,Al)_3O_4 + [Mn^{3+}-\alpha-Al_2O_3] \rightarrow$
- 5) (1200 °C)  $MnAl_2O_4 + [Mn^{3+}-\alpha-Al_2O_3]$

где  $[Mn_3O_4-Al^{3+}](ам.) = \beta-Mn[Mn_{1,73}Al_{0,27}]O_4$  — усредненный состав активных образований для образца 10%(масс.) $MnO_x/Al_2O_3$  (определяли химическим методом с растворением активного компонента).

**Динамика фазовых превращений в системе  $MnO_x/Al_2O_3$**

Как упомянуто выше, фазовый состав катализатора в зависимости от времени пребывания при температурах 900–1000 °C претерпевает различные превращения, проходя через ряд метастабильных состояний. Нами было проведено исследование динамики фазового состава катализаторов, прокаленных при температуре 950–970 °C [14].

Катализаторы готовили по обычной методике пропиткой  $\gamma-Al_2O_3$  ( $S_{БЭТ} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{пор} \approx 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ ) раствором нитрата марганца. Содержание активного компонента в катализаторе 10% (масс. в расчете на  $MnO_2$ ). Образцы выдерживали при комнатной темпе-

ратуре 12–14 ч и затем в сушильном шкафу при 120 °C в течение 6 ч. Первую серию образцов помещали в муфель при комнатной температуре, доводили температуру в муфеле до 950 °C в течение 1 ч и выдерживали образцы при этой температуре от 1 до 10 ч (временной интервал между образцами 1 ч). Во второй серии пробы высушенного катализатора прокалывали в муфеле сначала при 700 °C 4 ч, затем помещали в разогретый до 970 °C муфель и выдерживали от 1 до 6 ч (временной интервал между образцами 1 ч).

Активности катализаторов второй серии были близки к активностям катализаторов, прокаленных при 950 °C. Установлено, что активность катализаторов по мере прокаливании при 950–970 °C проходит через максимум, причем максимальная активность присуща катализаторам, прокаленным в течение 4–6 ч. Более длительное прокаливании приводит к монотонному снижению активности.

*Данные рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии*

Как было показано в [15], образец, прокаленный при 950 °C в течение 4 ч, содержит фазы:  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\delta-Al_2O_3$  и  $Mn_3O_4^*$ . В данном случае  $Mn_3O_4^*$  — твердый раствор ионов алюминия (10–15%(ат.) в кристаллической структуре  $Mn_3O_4$ ).

На дифрактограммах образцов, прокаленных 1–2 ч при 950 °C, были обнаружены пики, соответствующие хорошо окристаллизованной фазе кубической шпинели  $Mn_{2-x}Al_{1+x}O_4$  (рис. 2.), хотя ранее [13, 15] было найдено, что кубическая шпинельная структура формируется при температуре выше 1000 °C и остается стабильной при продолжительном прокаливании.

В нашем же случае прокаливании при 950 °C в течение более 2 ч привело к исчезновению дефектной, метастабильной кубической шпинели. Известно, что на основе  $\gamma-Al_2O_3$  могут формироваться двойные нестехиометрические фазы с хорошо окристаллизован-

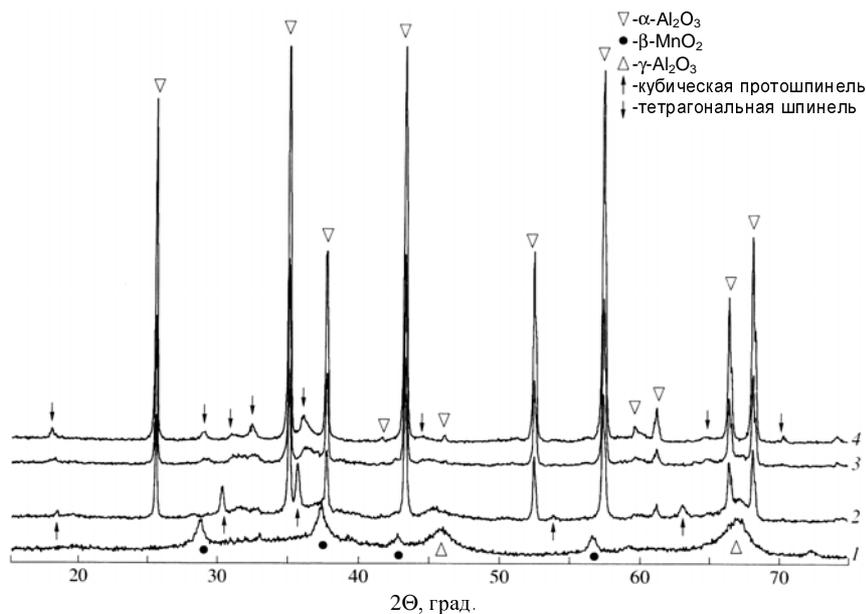


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы  $MnO_x/Al_2O_3$ , прокаленных при 950 °C в течение разного времени: 2 — 2 ч; 3 — 4 ч; 4 — 24 ч; 1 — исходный образец (приготовлен методом пропитки и прокален 6 ч при 500 °C)

ной структурой — так называемые протошпинели, например, алюмомагниева протошпинель [16]. При прокаливании при 1000 °С эта протошпинель разлагается на стехиометрическую шпинель  $MgAl_2O_4$  и  $\alpha-Al_2O_3$ .

Структура протошпинели стабилизируется протяженными дефектами и, по-видимому, подобное состояние реализуется в системе  $MnO_x/Al_2O_3$  при продолжительности прокаливания до 2 ч при 950 °С. Действительно, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, в образце в результате прокаливании при 950 °С в течение 1 ч наряду с частицами  $\gamma-Al_2O_3$  и небольшим количеством частиц оксида марганца образуются микрокристаллы шпинели, включающие специфические протяженные дефекты (дислокационные гексагональные петли), которые являются результатом коалесценции катионных вакансий при формировании структуры нестехиометрической шпинели.

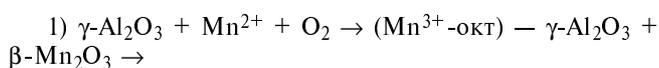
Более длительное прокаливании (3 ч) приводит к диспропорционированию этой дефектной структуры в  $\alpha-Al_2O_3$  и  $Mn_3O_4^*$ . Действительно, по данным РФА [17], в системе после 1 ч прокаливании обнаруживается  $Mn_2AlO_4$ , а после 2 ч —  $Mn_{1,8}Al_{1,2}O_4$ . После 3 часов рефлексы этой фазы исчезают и появляются широкие пики дефектной тетрагональной шпинельной структуры  $\beta-Mn_3O_4$ , которые сохраняются и после 4 ч прокаливании. Носитель катализаторов на дифрактограммах представлен преимущественно пиками  $\alpha-Al_2O_3$  и небольшими рефлексами  $\delta$ - и  $\theta$ -фаз  $Al_2O_3$ . Все эти фазы модифицированы ионами марганца. После прокаливании в течение 5 ч и более носитель представлен на дифрактограмме рефлексами  $\alpha-Al_2O_3$ , а активный компонент — широкими, низкой интенсивности пиками модифицированной ионами  $Al^{3+}$  шпинели  $\beta-Mn_3O_4$  [13, 15] с частицами размером ~6 нм.

Длительное (более 10 ч) прокаливании катализаторов при 950 °С приводит к лучшей окристаллизованности частиц  $\beta-Mn_3O_4$ , но, что удивительно, их размер остается тем же, 6 нм, даже после 800 ч прокаливании при этой температуре [18]. Вполне возможно, что длительное прокаливании способствует совершенствованию структуры частиц  $\beta-Mn_3O_4$ , модифицированной ионами  $Al^{3+}$ , причем выделяющиеся при этом микрокристаллы  $Al_2O_3$  локализуются преимущественно у границ микрокристаллов  $\beta-Mn_3O_4$ , образуя барьер, препятствующий спеканию наночастиц оксида марганца. В результате такого рода стабилизации дисперсности частиц  $\beta-Mn_3O_4$  активность катализатора (по отношению к реакции окисления метана) после первых 30 ч прокаливании при 950 °С снижается примерно вдвое, но затем на протяжении прокаливании вплоть до 800 ч остается неизменной.

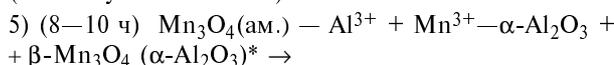
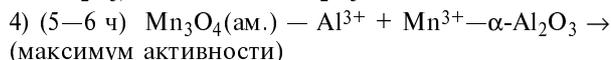
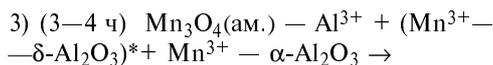
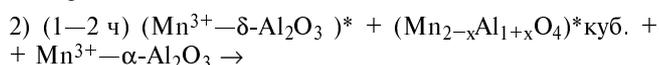
Проведенные исследования позволили описать динамику фазовых превращений в системе  $MnO_x/Al_2O_3$  (см. схему 2).

Схема 2

При 700 °С



При 950 °С



Заметим, что во всех описанных выше исследованиях использованы катализаторы, которые прокаливались в муфельной печи на воздухе и затем остывали в течение 12—14 ч. При этом, как было указано выше, могло происходить реокисление активного компонента, возможно сопровождающееся фазовыми переходами.

Для выяснения этого вопроса были проведены рентгенографические исследования *in situ* с использованием горячей рентгеновской камеры (фирма «Anton Paar», Австрия) и дифрактометра Siemens D-500 [19, 20]. Для эксперимента был взят образец, прокаленный при 970 °С в течение 24 ч; фазовый состав катализатора:  $\alpha-Al_2O_3$  и шпинель  $\beta-Mn_3O_4^*$ , содержащая ионы  $Al^{3+}$ .

Как выяснилось, нагрев до 970 °С со скоростью 10 °С/мин приводит к резкому изменению структуры оксидномарганцевой фазы: исчезают пики тетрагональной шпинели и появляются достаточно узкие пики кубической шпинели (рис. 3). При этом изменяется наноструктура образца вследствие рекристаллизации. Фаза хорошо упорядочена, параметр решетки 8,287 Å соответствует составу  $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ . Поведение системы при охлаждении зависит от режима охлаждения. При быстром охлаждении («закаливании») дифрактограмма образца демонстрирует те же пики кубической шпинели. При охлаждении со скоростью

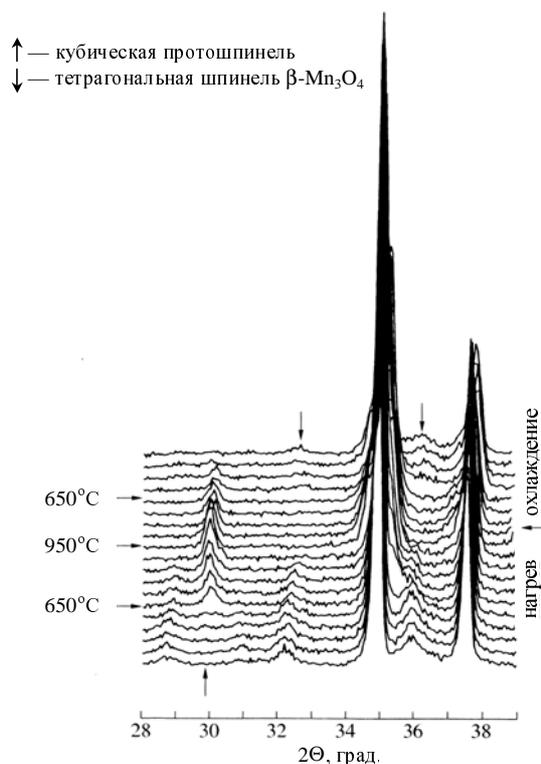
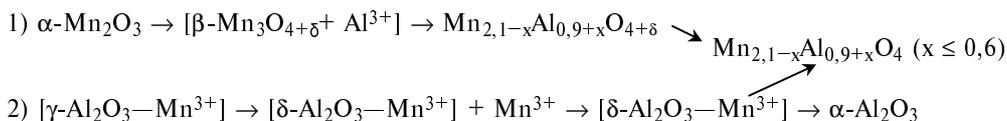


Рис. 3. Дифрактограммы образца системы  $MnO_x/Al_2O_3$ , полученные при нагревании и охлаждении

Схема 3



10 °С/мин кубическая фаза переходит в высокодисперсную тетрагональную шпинель, соответствующую дифракционной картине исходного образца.

Таким образом, в оксидной алюмомарганцевой системе реализуется два маршрута твердофазных реакций (схема 3).

Конечным продуктом высокотемпературного синтеза является система, состоящая из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и кубической шпинели, равновесной при высокой температуре ( $\geq 1100$  °С). До температуры 650 °С сохраняется кубическая структура состава  $\text{Mn}_{2,1-x}\text{Al}_{0,9+x}\text{O}_4$ , при дальнейшем охлаждении она распадается, и в конечном итоге образуются нанокристаллические частицы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , содержащие до 15% (ат.)  $\text{Al}^{3+}$ , как было показано методом дифференцирующего растворения [15].

**Реализация эффекта термоактивации в разработке катализаторов системы  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  для глубокого окисления углеводородов**

Для отработки способа приготовления термостабильного катализатора дожигаания на основе алюмомарганцевой системы были проведены лабораторные исследования образцов, полученных методами пропитки и смешения. Продукт высушивали при 120 °С, затем прокаливали в течение 6 ч при различных температурах. Активность катализаторов определяли по отношению к реакции глубокого окисления *n*-пентана (исходная концентрация *n*-пентана 0,1% (об.), стационарная концентрация 0,05%, т.е. конверсия 50%). Процесс проводили в проточно-циркуляционной установке при температуре 300 °С.

На рис. 4. представлены данные по активности катализаторов системы  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции глубокого окисления *n*-пентана.

Видно, что в наибольшей степени эффект термоактивации проявляется для нанесенного катализатора (образец 1), несмотря на то, что исходная активность этого образца, прокаленного в низкотемпературной области (500–800 °С), самая низкая. Наименьший эффект термоактивации (при наибольшей исходной активности после прокаливания в низкотемпературной области) имеет образец 3, приготовленный смешением порошка грубодисперсного диоксида марганца с пастой гидроксида алюминия. Вероятно, в этом случае уменьшается до минимума взаимодействие между компонентами в условиях высоких температур.

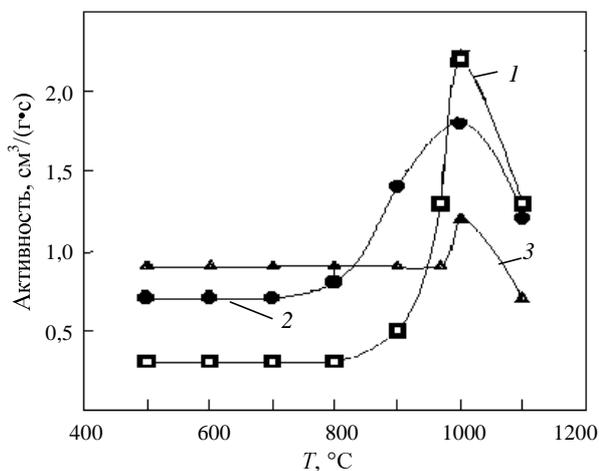


Рис. 4. Зависимость активности в реакции глубокого окисления *n*-пентана катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  от условий приготовления:

1 – 6% (масс.)  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовлен нанесением из раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $S_{\text{пор}} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ ; 2 – 10% (масс.)  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовлен экструдированием из пасты  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{MnO}_2] + \text{Al}(\text{OH})_3$ ; 3 – 10% (масс.)  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовлен экструдированием из пасты  $\text{MnO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$

ца с пастой гидроксида алюминия. Вероятно, в этом случае уменьшается до минимума взаимодействие между компонентами в условиях высоких температур.

Фазовый состав катализаторов, прокаленных в интервале 500–800 °С, практически одинаков (см. таблицу). Различия появляются у образцов, прокаленных при 900 °С. Чем выше дисперсность исходного оксида марганца, контактирующего с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , тем полнее происходит взаимодействие с образованием активных шпинелей  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$  при прокаливании в интервале 900–1000 °С. Очевидно, что образец, полученный методом пропитки, активнее, чем нанесенные катализаторы. По активности к пропиточному катализатору приближается образец, который готовили смешением с добавлением раствора нитрата марганца (образец 2). Поскольку для производства промышленного катализатора экструдирование – более удобный и более

Таблица

Фазовый состав катализаторов  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , прокаленных 6 ч при различных температурах

Температура прокаливания, °С	Фазовый состав		
	пропитка, образец 1	смешение, образец 2	смешение, образец 3
500	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	—	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
600	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
800	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
900	$\delta^* + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\delta^* + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$	$\delta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3; \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
950	$\delta^* + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$	$\delta^* + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$	$\delta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3; \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$
1000	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$	$\delta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3; \beta\text{-Mn}_3\text{O}_3^*$	$\delta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3; \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$
1100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_{1,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_{1,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4, \text{Mn}_{1,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_4$

экологичный способ приготовления, то была выбрана технология смешения, причем в пасту добавляли восстановители, которые в присутствии пептизирующей кислоты частично переводят диоксид марганца в растворимую соль  $Mn^{2+}$ .

На основе результатов исследований совместно с сотрудниками ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск) разработана технология промышленного катализатора ИКТ-12-40.

Была испытана пилотная партия катализатора [2] в реверс-процессе в реакции дожигания *n*-бутана при условиях: концентрация *n*-бутана в воздухе 0,48%(об.), время контакта 1 с, линейная скорость газового потока 0,2 м/с, максимальная температура в тепловом фронте 1030–1090 °С при минимальной температуре 700 °С. По истечении 80 ч катализатор выгружали и определяли его активность в модельных реакциях, а также прочность. Установлено, что активность и прочность катализатора в условиях испытаний практически не изменились. В то же время параллельно испытывавшийся алюмомеднохромовый катализатор потерял прочность и дезактивировался.

Сопоставление структурных характеристик промышленного катализатора ИК-12-40 с характеристиками лабораторных образцов показывает, что они практически идентичны и по параметрам, определяемым рентгенофазовым анализом, и по другим параметрам. Морфология и фазовый состав промышленного образца соответствуют вышеописанным схемам протекания твердофазных реакций в системе  $MnO_x/Al_2O_3$ .

Отметим, что на ОАО «Катализатор» наработаны и поставлены заказчикам сотни тонн этого катализатора. На международной выставке EUREKA в Брюсселе (1995 г.) катализатор был отмечен серебряной медалью.

### Заключение

Явление эффекта термоактивации катализаторов встречается нередко. Так, эффект термоактивации обнаружен для катализаторов на основе оксидной марганец-циркониевой системы [21]. Эффекты термоактивации свойственны и катализаторам на основе благородных металлов. Прокаливание на воздухе при температурах выше 800 °С резко (в 5–15 раз) увеличивает удельную активность платины, нанесенной на оксид алюминия [22]. Эффекты термоактивации были также обнаружены и исследованы в системах Pt(Pd)/ $MO_x$ , где  $MO_x$  —  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$  [23, 24]. Предварительными исследованиями показано, что природа активации в этих системах иная, чем в алюмомарганцевых катализаторах.

В целом же можно полагать [25], что, если имеется возможность (термодинамическая и кинетическая) взаимодействия низкотемпературных форм активного компонента и носителя (матрицы) (обусловленная, например, когерентностью кристаллических решеток с образованием «фазы взаимодействия»), а высокотемпературные формы такой возможности не имеют из-за существенного различия решеток, то прокаливание при высоких температурах приведет к сегрегации новых структур активного компонента и носителя. При этом активный компонент будет выделяться в виде дисперсных частиц. Спекание этих частиц затруднено из-за взаимодействия с «родительской» фазой. И это

обстоятельство очень важно для получения активных термостабильных катализаторов.

Эффекты термоактивации возможны для медных и железных катализаторов на различных носителях ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и особенно  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ), что может быть реализовано в создании катализаторов для реакций разложения и окислительного пиролиза углеводородов ( $C_1$ – $C_3$ ), получения водорода, ароматизации легких алканов и других высокотемпературных процессов.

\* \* \*

Автор выражает глубокую признательность всем своим сотрудникам за плодотворное участие в данной работе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цырульников П.Г. В кн.: Экология и катализ. Сб. научн. тр., «Наука», Сиб. отделение, 1990, с. 117–150.
2. Гогин Л.Л., Матрос Ю.Ш., Дроздов В.А., Цырульников П.Г. Тез. докл. межд. конф. «Нестационарные процессы в катализе», Новосибирск, 1990, с. 247–248.
3. Eastwood P. Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment, Research Studies Press LTD, Baldock, England, p.149–185, (2000).
4. Shelef M., McCabe R.W. Catal. Today, 2000, 26, p. 35–50.
5. Searles R.A. Stud. Surf. Sci. and Catal., 1998, p. 116.
6. Heck R. M., Farrauto R. J. Appl. Catal. A: General, 2001, v. 221, p. 443–457.
7. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P. G., Griffin T. A. Catal. Rev. Sci. Eng., 1993, v. 35(3), p. 319–358.
8. Tsyru'nikov P.G., Drozdov V.A., Sal'nikov V.S. e.a. Catalysis: Concepts and Applications. 9 Nat. Symp., Madras, India, 1988, p. 5.1–5.9.
9. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А. и др. Кинетика и катализ, 1991, т.32, № 2, с. 439–446.
10. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах. Тр. семинара памяти проф. В.В. Поповского, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2000 г., с. 276–281.
11. Masakuni Ozawa, Katusi Hashimoto, Suguru Suzuki Appl. Surface Sci., 1997, v. 121/122, p. 437–440.
12. Промышленные катализаторы газоочистки. Рекламный проспект, вып. II, Под ред. В.В. Поповского. Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО АН СССР, 1990, с. 37, 47, 48.
13. Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Кустова Г.Н. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 2, с. 294–301.
14. Tsyru'nikov P.G., Tsybylya S.V., Kryukova G.N. e. a. J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, v. 179, p. 213–220.
15. Tsybylya S.V., Kryukova G.N., Vlasov A.A. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 1998, v. 64, № 1, p. 113–118.
16. Цыбуля С.В., Соловьева Л.П., Крюкова Г.Н., Мороз Э.М. Ж. структ. химии, 1991, т. 32, с. 18.
17. JCDPS Powder Diffraction File № 29-8803.
18. Tsyru'nikov P.G., Kovalenko O.N., Gogin L.L. e.a. Appl. Catal., A, 1998, v. 167, p. 31.
19. Krieger T.A., Tsybylya S.V., Tsyru'nikov P.G. React. Kinet. Catal. Lett., 2002, v. 75, № 1, p. 141–146.
20. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 2, с. 311–321.
21. Цырульников П.Г. В кн.: Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1998, с. 39–41.
22. Дроздов В.А., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г., Поповский В.В. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, № 4, с. 879–884.
23. Чжу Д.П., Цырульников П.Г., Кудря Е.Н., Смоликов М.Д., Борбат В.Ф., Бубнов А.В. Там же, 2002, т. 43, № 3, с. 410–414.
24. Чжу Д.П., Цырульников П.Г., Крюкова Г.Н. и др. Там же, 2004, т. 45, № 3, с. 432–439.
25. Цырульников П.Г., Шитова Н.В., Кудря Е.Н., Савельева Г.Г. Тр. семинара памяти проф. В.В. Поповского, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2000 г., с. 282.