

УДК 536.46

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА НА КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$

С. Ф. Тихов<sup>1</sup>, Ю. Н. Беспалко<sup>1</sup>, В. А. Садыков<sup>1,2</sup>, А. Н. Саланов<sup>1</sup>,  
С. И. Решетников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, tikhov@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Проведено сопоставление активности пластин керамометаллических структурированных катализаторов  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  при варьировании в них содержания оксида алюминия. Катализаторы готовили пропиткой керамометаллических носителей, полученных механохимической активацией порошкообразных смесей прекурсора оксида алюминия (20 ÷ 50 % (масс.)), железа и алюминия с последующей гидротермальной обработкой и прокаливанием. Показано, что с увеличением содержания прекурсора оксида алюминия (продукта термической активации гидраргиллита) увеличиваются удельная поверхность носителя и объем мезо- и макропор при снижении его механической прочности. Содержание активного компонента ( $\text{CuO}$ ) также возрастает, что ведет к повышению удельной активности катализатора несмотря на снижение эффективности использования активного компонента. Активность катализатора со средней концентрацией оксида алюминия является достаточной для обеспечения инициирования процесса окисления метана.

Ключевые слова: каталитическое окисление метана, керамометаллические катализаторы.

DOI 10.15372/FGV20160504

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое сжигание является эффективным и экологически предпочтительным методом получения тепла [1, 2]. Технические и экономические требования к катализаторам сжигания газообразных топлив обсуждались в обзорах [1–4]. Обычно для этих целей используют катализаторы на основе оксидов со структурой перовскитов, пироксидов или гексаалюминатов, содержащих марганец и редкоземельные элементы, которые обладают наибольшей активностью, термической и химической стабильностью [5, 6]. Внимание исследователей привлекают относительно дешевые оксидные катализаторы на основе оксидов хрома и меди [7, 8], хотя в ряде работ [9, 10] и отмечена недостаточная стабильность медно-хромовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия. Ранее керамометаллические носители использовали для приготовления катализаторов  $\text{Pt}(\text{Rh})\text{LaNi}/\text{CeZrO}/\text{CrAlO}/\text{CrAl}$  для пар-

циального окисления метана в синтез-газ [11]. Однако существенным недостатком носителей и катализаторов, содержащих хром, является наличие токсичных соединений  $\text{Cr}(\text{VI})$  [8].

В данной работе представлены результаты исследования катализаторов  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , полученных пропиткой керамометаллических носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  раствором азотнокислой меди. Исследовали зависимость текстурно-механических и каталитических свойств от содержания продукта термохимической активации гидраргиллита (ТХА). Относительно низкая объемная концентрация метана в реакционной смеси (3.5 %) в кинетических экспериментах обусловлена тем, что во многих случаях концентрация метана была ниже, чем обычно используют в газовых турбинах [1, 12]. В частности, это важно для инициирования процессов окисления угля в псевдооживленном слое [13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза керамометаллов использовали порошкообразное железо (ГОСТ 9849-86), смешанное с алюминиевой пудрой (ГОСТ 5499-71)

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-08-00251а) и Министерством образования и науки РФ (проект 5-100).

© Тихов С. Ф., Беспалко Ю. Н., Садыков В. А., Саланов А. Н., Решетников С. И., 2016.

в соотношении 80 : 20. Смесь подвергали механохимической обработке в планетарной шаровой мельнице АПФ-3 со стальными шарами при ускорении  $600 \text{ м/с}^2$  в течение 5 мин. Отношение массы шаров диаметром 5 мм к массе порошка составляло 20 : 1.

Полученный порошок FeAl смешивали с продуктом\* ТХА [14] (Ачинский флэш-продукт, ТУ 1711-001-05785164-2002) в количестве  $20 \div 50 \%$  (масс.) и проводили дополнительную механоактивацию в течение 1 мин. Полученную смесь ТХА + FeAl помещали в пресс-форму из нержавеющей стали, конструкция которой обеспечивала доступ воды внутрь и выход газообразных компонентов наружу. Пресс-форму с порошком подвергали гидротермальной обработке при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в течение 4 ч, что приводило к самозапрессовке образцов вследствие частичного окисления алюминия в гидроксид с увеличением объема твердой фазы. Полученные образцы сушили при  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливали на воздухе при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Оксид меди наносили методом пропитки из избытка раствора азотнокислой меди при концентрации  $150 \text{ г Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/100 \text{ г}$  воды с последующей сушкой и прокаливанием при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Синтезированный катализатор имел форму пластины толщиной 2 мм, шириной 10 мм и длиной  $10 \div 30 \text{ мм}$ . Массовая концентрация оксида меди в катализаторах составляла 1 % при содержании в смеси 20 % ТХА, 2 % при 30 % ТХА, 5 % при 40 % ТХА, 16 % при 50 % ТХА.

Фазовый состав предварительно размолотых образцов керметов определяли методом порошковой дифракции на аппарате URD-63 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением, для идентификации использовали базу данных JSPDS [15]. Параметры элементарной ячейки определяли с помощью программы «Поликристалл» [16]. Мезопористую структуру, включая удельную поверхность и объем мезопор, исследовали по изотермам адсорбции азота при  $77 \text{ К}$  с использованием прибора ASAP-2400 Micromeritics. Общий объем пор ( $V_0$ ) находили из соотношения

$$V_0 = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\rho},$$

где  $\delta$  и  $\rho$  — кажущаяся и истинная плотность керметов.

Детали микроструктуры изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6460LV

\*Далее слово «продукт» опускаем.

(JEOL). Локальный химический состав в композициях регистрировали с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350 (Oxford Instruments). Прочность образцов керметов оценивали статическим методом с использованием прочномера ПК-1.

Каталитическую активность в реакции окисления метана исследовали в проточной установке с использованием смеси 3 % метана и 6.5 % (об.) кислорода в азоте при скорости потока 10 л/ч. Катализатор в форме пластины помещали в горизонтальный кварцевый реактор плоского сечения с площадью сечения  $0.72 \text{ см}^2$ . Предварительно реактор разрезали, помещали внутрь плоской части пластину, а затем запаивали. Время контакта варьировали от 0.25 до 1 с. Объемная скорость потока изменялась в диапазоне  $14000 \div 3500 \text{ ч}^{-1}$ . Температурный интервал составлял  $400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Метан и продукты окисления ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) анализировали с помощью газовых анализаторов ULTRAMAT 23 и TEST1.2. Каталитическую активность в реакции окисления бутана определяли в безградиентной проточно-циркуляционной установке при стационарной объемной концентрации бутана в воздухе 0.2 %. Входная объемная концентрация бутана составляла 0.5 %, поэтому данную стационарную концентрацию достигали варьированием навески образца (фракция  $0.25 \div 0.5 \text{ мм}$ ) и скорости потока. Детали эксперимента описаны в [17].

### СТРУКТУРНЫЕ И ТЕКСТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов керметов FeAl, полученных из шихты с различным содержанием продукта ТХА в ней, а также образца кермета без добавки и образца продукта ТХА, прокаленного при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Видно, что мезопористый продукт ТХА после прокаливания содержит оксиды алюминия  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификаций (кривая 4). Кермет FeAl без ТХА в основном состоит из оксидов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (кривая 5), которые образуются при окислительной обработке сплавов. Помимо оксидов, в рентгенограммах наблюдаются рефлексы металлического железа и интерметаллических соединений  $\text{FeAl}_x$ . Для керметов с добавками ТХА рентгенограммы в зна-

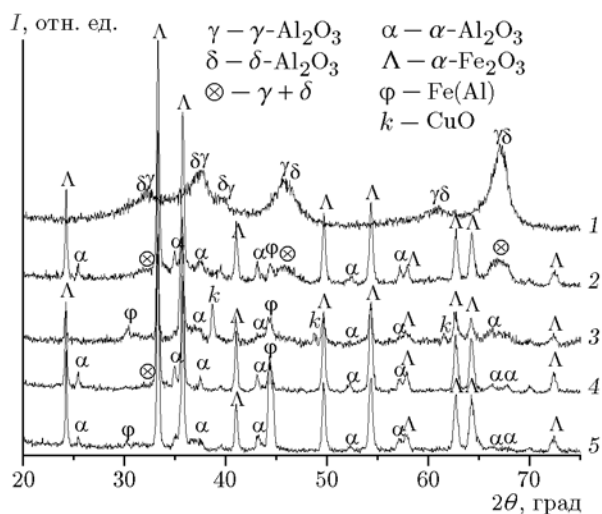


Рис. 1. Рентгенограммы образцов керметов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , приготовленных из смесей порошков с различным массовым содержанием продукта ТХА:

1 — 100 % ТХА после прокаливания при  $900^\circ\text{C}$ , 2 — 50 %, 4 — 30 %, 5 — без ТХА, 3 — катализатор  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , приготовленный из носителя, содержащего 30 % ТХА

чительной степени совпадают; дополнительно регистрируются рефлексы, характерные для чистого ТХА, прокаленного при  $900^\circ\text{C}$  (кривые 2, 4). Для катализаторов с большим содержанием ТХА дополнительно наблюдаются рефлексы фазы тенорита ( $\text{CuO}$ ); при меньшем содержании ТХА рефлексы фазы тенорита отсутствуют, поскольку концентрация оксида меди мала. Необходимо также отметить, что интенсивность рефлексов корунда и  $\alpha$ -модификации оксида железа на дифрактограмме 3 катализатора заметно меньше, чем у носителя с аналогичным содержанием ТХА (кривая 4). Скорее всего, данный эффект связан с неодинаковой плотностью засыпки порошка в ячейку, а приведенные значения интенсивности имеют не абсолютный, а относительный характер.

На рис. 2 представлена типичная микроструктура, а также точки, где проводили анализ носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , полученного из смеси, содержащей 30 % (масс.) ТХА. Для кермета характерно большое количество ультрамакропор размером до десятков микрометров (рис. 2, а). Микроструктура имеет сложный композитный характер, включает в себя фрагменты, содержащие металл (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) или смесь оксидов железа и алюминия (4) (рис. 2, б). Наличие металлических частиц способствует

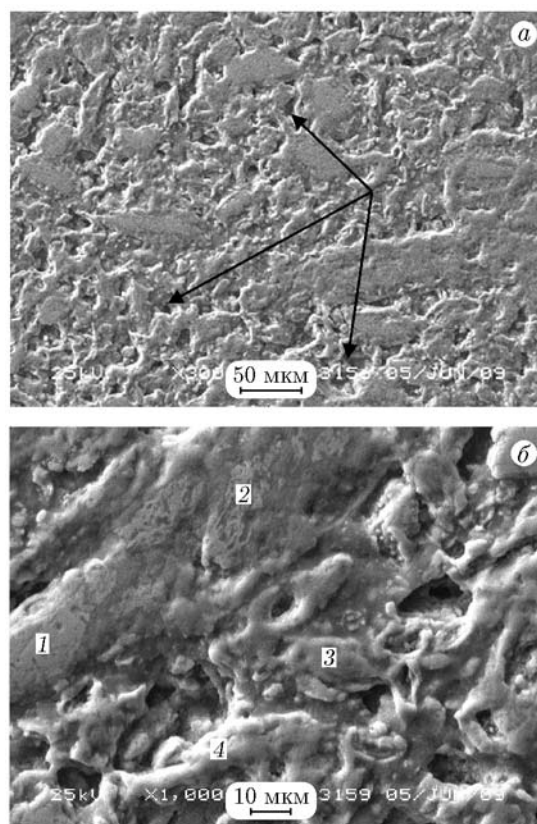


Рис. 2. Микрофотография шлифованной поверхности кермета  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , полученного из смеси, содержащей 30 % (масс.) ТХА:

стрелками отмечены ультрамакропоры; 1 — Fe, 2 — Fe +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (по данным энергодисперсионного спектрометра)

упрочнению керметов, несмотря на развитую макропористую структуру, в отличие от традиционных керамических пористых систем, в которых увеличение доли макропор приводит к существенному снижению прочности [18].

Механическая прочность на раздавливание ( $\sigma$ ) уменьшается с увеличением содержания ТХА (или формирующегося из него мезо-пористого оксида алюминия) с 66 до  $\approx 10$  МПа (рис. 3). Однако она остается существенно выше, чем у обычных керамических носителей [7], что важно при использовании катализаторов в процессах окисления угля в псевдоожиженном слое с неподвижным слоем катализатора в виде пластин или сотовых структур [19].

Удельная поверхность ( $s$ ) с ростом содержания ТХА в кермете, наоборот, возрастает (см. рис. 3). Так, для кермета, полученного из шихты, содержащей 50 % (масс.)

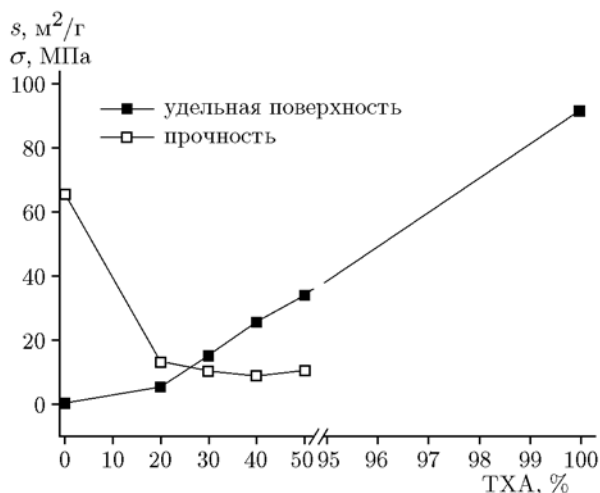


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности и прочности на раздавливание керметов от содержания ТХА

ТХА,  $s = 30 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это существенно больше, чем у кермета без мезопористой добавки ( $s = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Необходимо подчеркнуть, что удельная поверхность получаемого при пропитке керамометаллического катализатора практически совпадает с удельной поверхностью носителя. Аналогичные закономерности наблюдали для пористых керамических носителей на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , когда массовая концентрация вводимого пропиткой оксида меди изменялась от 0 ( $s = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ ) до 13 % ( $s = 234 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [20].

Удельная поверхность пористых тел в основном определяется микропористой и мезопористой структурой. Распределение мезопор по размерам в области  $1 \div 100 \text{ нм}$ , полученное из данных по изотермам адсорбции азота для керметных носителей, представлено на рис. 4. Видно, что мезопоры практически полностью отсутствуют в кермете  $\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ . Для продукта ТХА, прокаленного при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , зарегистрировано два узких пика:  $30 \div 40$  и  $40 \div 90 \text{ \AA}$ . Для керметов с добавкой ТХА наблюдается широкий пик в области размеров пор от 5 до  $17 \text{ \AA}$ . Таким образом, мезопористая структура керметов с ТХА не является простой суперпозицией вкладов от чистого кермета и ТХА. Возможно, причина заключается в воздействии механоактивации на агрегаты ТХА или в заполнении мезопор оксида алюминия продуктами гидротермального окисления на стадии синтеза керметов.

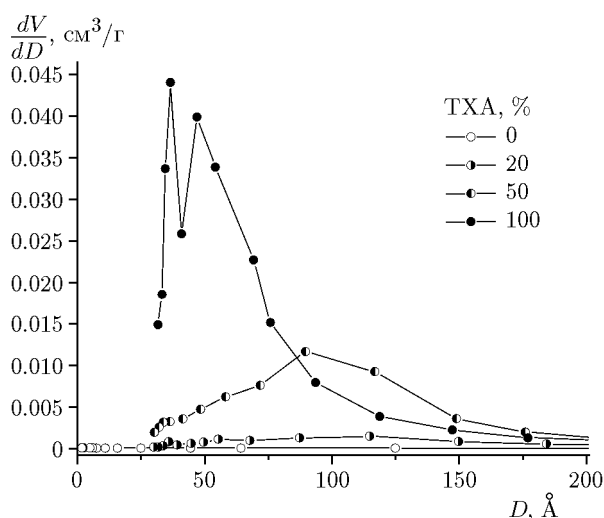


Рис. 4. Распределение мезопор по размерам для носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , полученных из смесей с различным содержанием ТХА

Введение продукта ТХА в керамометаллическую матрицу  $\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  приводит также к увеличению объема макро- и ультрамакропор. Это иллюстрирует рис. 5: при росте массовой концентрации ТХА от 0 до 50 % объем этих пор, определяемый как разность между общим объемом пор и объемом мезопор, увеличивается с  $0.03$  до  $0.25 \text{ см}^3/\text{г}$ . Ультрамакропоры, как уже отмечалось, хорошо наблюдаются по данным сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 2).

Таким образом, в зависимости от содержания ТХА в исходной смеси объем мезопор и удельная поверхность носителей

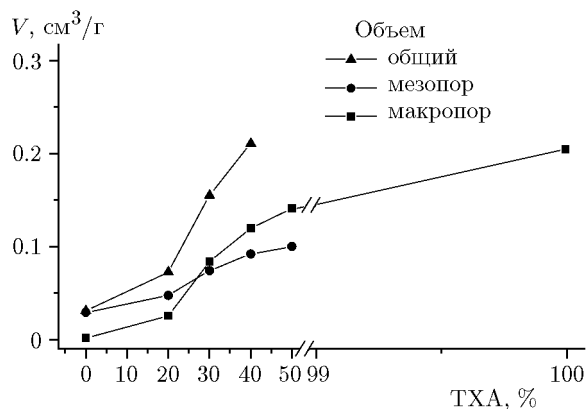


Рис. 5. Объем пор керметов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  (общий, мезо- и макропор) в зависимости от содержания ТХА

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  могут варьировать в достаточно широких пределах. Соответственно, возможно варьирование и влагоемкости данных носителей, что приводит к изменению концентрации активного компонента, вводимого пропиткой из растворов вплоть до 16 % (масс.). Наличие достаточно широкой сети макро- и ультрамакропор в керметах обеспечивает их хорошую проницаемость для компонентов реакционной смеси и достаточно высокую активность при сохранении высокой прочности. Керметы с содержанием 20 ÷ 30 % (масс.) мезопористой добавки оптимальны для использования в качестве носителей для катализаторов.

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$

#### Диффузионные ограничения

При обсуждении результатов кинетических экспериментов важно знать, в диффузионной или кинетической области они проводились. Обычно для снятия внутридиффузионных ограничений используют мелкую фракцию катализаторов, разбавленную инертным материалом [4–8]. Для ячеистых и сотовых материалов кинетический режим достигается при толщине активного каталитического слоя не более 100 мкм [5]. В нашем случае толщина пластин составляла 2 мм, а активный компонент распределялся равномерно по всей ее тол-

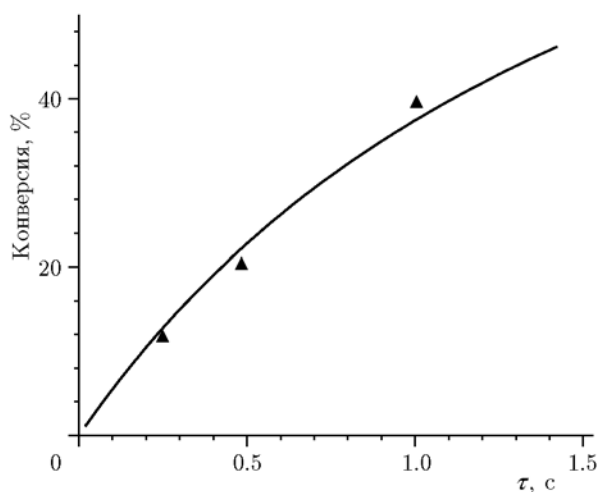


Рис. 6. Зависимость конверсии метана от времени контакта для катализатора, полученного из носителя с 20 % ТХА (700 °С)

щине. Поэтому диффузионное торможение могло влиять на наблюдаемую скорость реакции. Также был возможен проскок реакционной смеси мимо пластины, поскольку расстояние между пластиной и стенкой реактора могло достигать несколько миллиметров. Данные факторы могут привести к занижению наблюдаемой константы скорости по сравнению с чисто кинетической областью. Для первичной оценки влияния этих факторов мы исследовали зависимость конверсии от времени контакта (рис. 6).

Большинство экспериментов, описанных в литературе, проводили при большом избытке кислорода по сравнению со стехиометрией реакции полного окисления метана [4–8]. Для описания таких экспериментов достаточно учитывать зависимость конверсии от концентрации метана. В нашем случае избыток кислорода невелик (отношение метан/кислород 3 : 6.5), а конверсия метана высока. Для оценки константы скорости мы использовали модель идеального вытеснения, записанную следующим образом:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \nu_i k C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}, \quad i = \text{CH}_4, \text{O}_2,$$

с граничными условиями

$$\tau = 0: C_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^0, \quad C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0,$$

где  $\tau$  — время контакта, с;  $C_{\text{CH}_4}^0$ ,  $C_{\text{O}_2}^0$  и  $C_{\text{CH}_4}$ ,  $C_{\text{O}_2}$  — начальные и текущие молярные концентрации реагентов;  $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент;  $k$  — константа скорости,  $\text{см}^3_{\text{газ}}/(\text{см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{с})$ . Данная система дифференциальных уравнений решается численно методом Рунге — Кутты [21].

Экспериментальные данные зависимости конверсии метана от времени контакта позволили оценить константу скорости реакции —  $k = 10.3 \text{ с}^{-1}$ . Наблюдается достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных (см. рис. 6). Это позволяет предполагать, что, по крайней мере, в первом приближении влияние как диффузии внутри пор, так и проскока газа мимо пластины крайне мало в наших экспериментальных условиях. Причиной этого является развитая сеть ультрамакропор, о которой мы упоминали выше. Следовательно, сравнение активности пластин блочных керметов с различными концентрациями мезопор и активного компонента является корректным.

### Влияние носителя

На рис. 7 представлены зависимости конверсии метана от содержания ТХА в носителях при двух температурах. Для всех катализаторов температуры 500 °С достаточно для достижения конверсии не менее 10 %. Учитывая, что среди различных углеводородов именно метан является наиболее трудно окисляемым веществом, можно сделать вывод, что и другие углеводороды, подаваемые в реактор или десорбирующиеся с углей при 500 °С, могут обеспечивать зажигание реакционной смеси.

Рис. 8 иллюстрирует, что с ростом содержания ТХА в носителях растет и каталитическая активность получаемых из них катализаторов во всем интервале исследуемых температур, характеризуемая константой скорости в аррениусовских координатах. Энергия активации для всех катализаторов составляет  $\approx 70$  кДж/моль. Ее постоянство, а также достаточно высокое значение подтверждают отсутствие существенных диффузионных ограничений внутри исследованных пластин. Увеличение активности обусловлено более высокой концентрацией мезопористого компонента и, как следствие, более высокой концентрацией оксида меди, являющегося активным компонентом керамометаллического катализатора.

В литературе для сопоставления активности различных катализаторов используют температуру достижения определенной степени превращения или зависимость конверсии

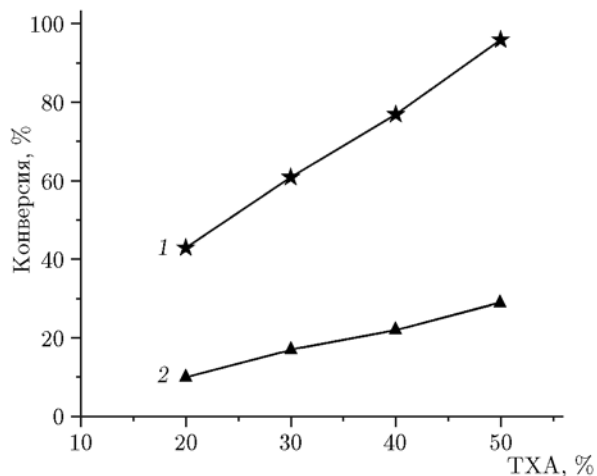


Рис. 7. Зависимость конверсии метана от содержания ТХА в исходных керамометаллических носителях при температуре 750 (1) и 500 °С (2)

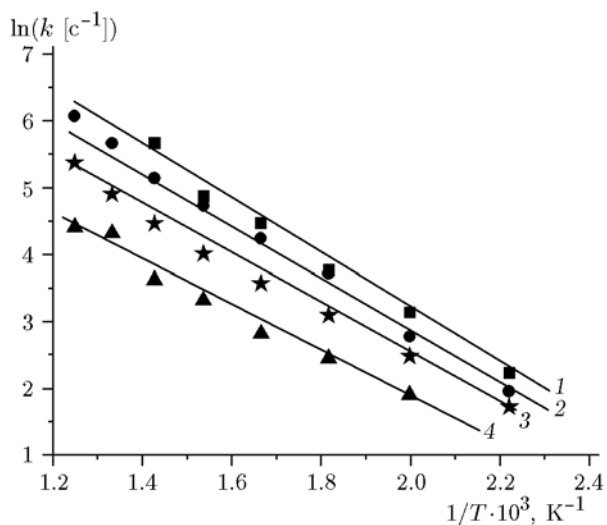


Рис. 8. Аррениусовские зависимости константы скорости реакции от температуры для керамометаллических катализаторов с различным массовым содержанием ТХА:

1 — 50 % (16 % CuO), 2 — 40 % (5 % CuO), 3 — 30 % (2 % CuO), 4 — 20 % (1 % CuO); время контакта 0.26 с

метана от температуры, однако константа скорости  $[cm_{gas}^3 / (cm_{cat}^3 \cdot c)]$  является более объективной характеристикой активности катализаторов [4, 7, 8]. В вышеуказанной размерности при росте по модели реактора идеального вытеснения константа скорости фактически характеризует активность единицы объема каталитического слоя и позволяет сравнивать эту активность в различных экспериментальных условиях [5, 6].

Сопоставление констант скорости, отнесенных к единице массы катализаторов, показало, аналогично [6], что активность керамометаллических катализаторов CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeAlO/FeAl сопоставима с активностью традиционных пористых керамических катализаторов (табл. 1). Так, константы скорости горения керметов близки к константам медно-хромовых катализаторов [7] и примерно в 2.5 раза меньше, чем у полученных золь-гель методом медно-хромовых катализаторов [8]. Однако керамометаллические катализаторы обладают существенно большей прочностью. Так, прочность гранулированных катализаторов с активным компонентом — оксидом меди составляет 1 ÷ 2.3 МПа [7], в то время как прочность керметов не менее 8.9 МПа (см. рис. 3) за счет металлических частиц,

Таблица 1

Удельная активность медьсодержащих катализаторов в реакции полного окисления метана

Катализатор	Экспериментальные условия	$k, \text{с}^{-1}$		Источник
		500 °C	700 °C	
CuCrO	Объемная скорость 100 000 ч <sup>-1</sup> , 1 % CH <sub>4</sub> + (16 ÷ 21) % O <sub>2</sub> , гранулы	—	2.9	[7]
CuCrO (золь-гель)	Объемная скорость 14 000 ч <sup>-1</sup> , 1 % CH <sub>4</sub> + 4 % O <sub>2</sub> , $m = 0.5$ г, порошок или мелкая фракция	≈2.3	≈7.4	[8]
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeAlO/FeAl 2 % (масс.) CuO	Объемная скорость 14 000 ч <sup>-1</sup> , 3 % CH <sub>4</sub> + 6.5 % O <sub>2</sub> , пластины 2 × 10 × 10 (20, 30) мм	≈1 (0.6)*	≈3	Наши данные
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26 % (масс.) CuO	Реактор идеального смешения, объемная скорость 17 л/ч, циркуляция 550 л/ч, 0.5 % CH <sub>4</sub> в O <sub>2</sub>	(0.002)*	—	[20]

\*В скобках указано значение константы, отнесенное к единице массы катализатора, (г·с)<sup>-1</sup>.

равномерно распределенных в композите. Наличие металла улучшает и теплопроводность структурированных катализаторов. Данные качества важны при сжигании твердых топлив в псевдооживленном слое, в котором присутствуют различные углеводороды, включая метан [12, 22].

Другой важной характеристикой является активность единицы массы катализаторов. Сопоставление констант скорости, отнесенных к единице массы керметов, с константами скорости горения традиционных пористых керамических катализаторов, таких как CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (удельная поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> примерно 270 м<sup>2</sup>/г), показало, что у керметов данная величина существенно выше (см. табл. 1, две нижние строки). Такое большое различие не может быть связано с разными условиями проведения экспериментов (проточный градиентный режим у керметов и проточно-циркуляционный безградиентный — у пористой керамики). Скорее всего, грубодисперсный оксид меди в керамике менее активен, чем высокодисперсный в кермете. Высокодисперсные оксидные структуры (кластеры) на различных носителях являются хорошо известными объектами и давно описаны в литературе [20, 23, 24]. Структура и каталитические свойства таких кластеров существенно зависят от структуры и свойств подложки, а также от концентрации оксида меди на носителе.

На рис. 9,а представлена зависимость константы скорости  $k$ , отнесенной к единице массы кермета  $m$ , от содержания ТХА в носителе. Увеличение концентрации ТХА (и оксида алюминия) в носителе приводит к повышению содержания оксида меди в керамометаллическом катализаторе. В результате растет и удельная активность катализатора. Однако эффективность активного компонента (CuO), оцененная по отношению константы скорости к массе оксида меди  $m_{\text{CuO}}$ , изменяется более сложно (рис. 9,б). Сначала она растет, а потом падает. Аналогичную закономерность наблюдали для катализаторов CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции полного окисления метана при увеличении концентрации оксида меди в катализаторе [20]. Данный эффект, как было показано в [9, 20, 23], может быть обусловлен влиянием кластеров оксида меди, относительная концентрация которых велика при небольших концентрациях активного компонента на поверхности носителя. Последующий рост концентрации активного компонента приводит к формированию массивного оксида меди со структурой тенорита, который менее активен. Это и обуславливает снижение относительной эффективности активного компонента.

Другой причиной, влияющей на удельную активность, является химическая природа носителя. Известно, что оксид железа также достаточно активен в реакции полного окисле-

Таблица 2

Удельная активность оксида меди, нанесенного на различные носители в реакции полного окисления бутана

Катализатор	CuO, %	s, м <sup>2</sup> /г	Фракция, мм	W · 10 <sup>2</sup> (400 °С)	
				млC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /(Γ <sub>кат</sub> · с)	млC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /(Γ <sub>CuO</sub> · с)
CuO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈28	155	0.5 ÷ 0.25	1.1	3.9
CuO/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈5	1.4	1 ÷ 2	0.3	6.0
CuO/α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈5	52	2 ÷ 3	1.9	38

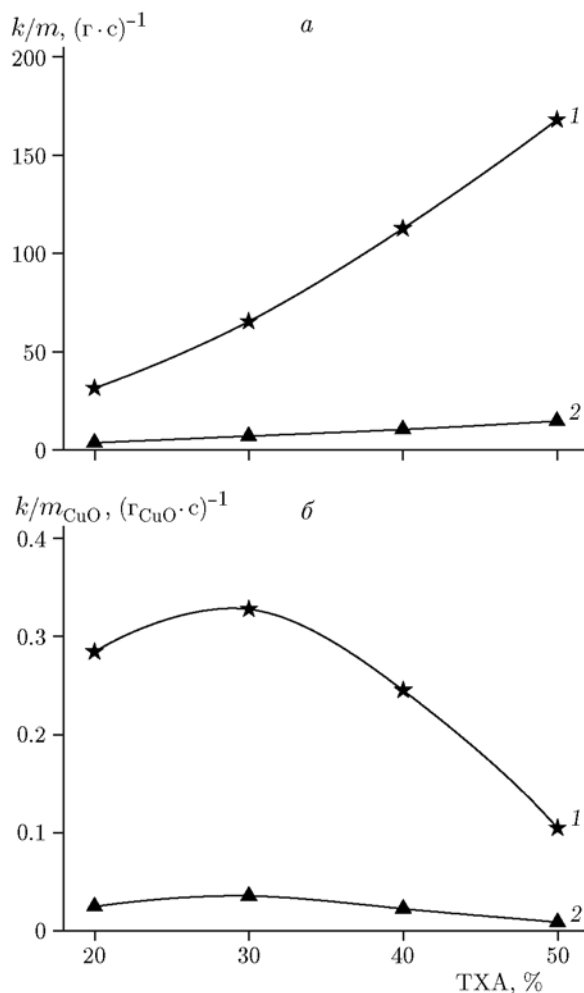


Рис. 9. Зависимость констант скорости, отнесенных к единице массы катализатора (а) и к единице массы оксида меди (б), от концентрации ТХА в носителе при температуре 750 (1) и 500 °С (2) (время контакта 0.26 с)

ния. Так, в [22] показано, что удельная активность оксидов железа в реакции полного окисления метана сопоставима с оксидами меди [25]. Высокая активность образцов LaFeO<sub>3</sub>, приготовленных различными методами, отме-

чалась в [26]. В нашем случае важным фактором является селективность реакции окисления метана до СО<sub>2</sub> (т. е. реакция окисления СО в СО<sub>2</sub>). Именно оксиды меди значительно (более чем на порядок) активнее в данной реакции по сравнению с оксидами железа [25]. Сочетание оксидов меди и оксидов железа в керамометаллическом катализаторе может дать дополнительный синергетический эффект, что иллюстрируют данные табл. 2. Видно, что активность катализаторов непропорциональна концентрации оксида меди. Она максимальна у катализатора, содержащего оксид железа в качестве носителя, хотя концентрация оксида меди у этого катализатора почти в шесть раз меньше, чем у катализатора с носителем на основе γ-оксида алюминия. Еще большее различие наблюдается при отнесении активности к концентрации оксида меди. Из табл. 2 видно, что эффективность оксида меди в реакции полного окисления бутана почти на порядок превышает эффективность оксида меди, нанесенного на γ-оксид алюминия.

В данном случае в качестве тестовой использовали реакцию полного окисления бутана. В принципе это не служит препятствием для сравнения однотипных катализаторов в реакциях полного окисления, поскольку ряды активности обычно аналогичны [24]. Из данных табл. 2 видно, что удельная активность оксида меди, нанесенного на оксид железа, существенно выше, чем у нанесенного на оксид алюминия. Таким образом, даже небольшое количество таких оксидно-медных соединений на поверхности оксидов железа в керметах может существенно увеличивать общую активность керамометаллических катализаторов. Это должно быть особенно заметно при малых концентрациях ТХА (оксида алюминия) в керамометаллических носителях, поскольку сначала с ростом ТХА растет концентрация кластеров Cu—O на поверхности оксидов алюминия и же-



леза. При большой концентрации пропиточного раствора в ходе прокаливания формируются крупные и менее активные частицы оксида меди, что приводит к снижению удельной активности CuO. Наиболее оптимальными по содержанию ТХА и степени активности, а также по механическим свойствам являются носители со средним массовым содержанием ТХА в носителе (20 ÷ 30 %).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование взаимосвязи состава керамометаллических носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$  со свойствами получаемых из них катализаторов  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ , в том числе фазового состава, текстуры, механических и каталитических свойств в реакции полного окисления метана. Было показано, что увеличение массовой концентрации продукта ТХА от 20 до 50 % приводит к увеличению активности катализаторов за счет того, что формирующийся после прокаливания ТХА мезопористый оксид алюминия способствует увеличению концентрации оксида меди в катализаторе от 2 до 16 %.

Наличие ультрамакропор размером до нескольких десятков микрометров способствует тому, что реакция окисления метана в интервале времени контакта  $0.26 \div 1.0$  с протекает преимущественно в кинетической области. Это обеспечивает 10%-ю конверсию метана при  $500^\circ\text{C}$  даже на самом малоактивном образце кермета.

Показано, что константы скорости, оцененные по модели реактора идеального вытеснения и отнесенные к единице массы катализатора, монотонно возрастают, а отнесенные к единице массы оксида меди проходят через максимум в зависимости от содержания ТХА. Обсуждены возможные причины немонотонного изменения эффективности оксида меди.

Авторы благодарны В. В. Усольцеву за синтез катализаторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pfefferle I., Pfefferle W. Catalysis in combustion // Catal. Rev. Sci. Eng. — 1987. — V. 29. — P. 219–267.
2. Heck R. M., Farrauto R. J. Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology. — New York: Van Nostrand Reinhold, 1995.
3. Kirhnerova J. Materials for catalytic gas combustion // J. Chem. Eng. — 1999. — V. 16. — P. 427–433.
4. Kirhnerova J., Klvanna D. Design criteria for high-temperature combustion catalysts // Catal. Lett. — 2000. — V. 67. — P. 175–181.
5. Cimino S., Lisi L., Pirone R., Russo G., Turco M. Methane combustion on perovskite-based structured catalysts // Catal. Today. — 2000. — V. 59. — P. 19–31.
6. Исупова Л. А., Герасимов Е. Ю., Зайковский В. И., Цыбуля С. В., Куликовская Н. А., Сапутина Н. Ф. Синтез гомогенных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  методом Пекини и их активность в реакции окисления метана // Кинетика и катализ. — 2009. — Т. 50. — С. 922–928.
7. Xanthopoulou G., Vekinis G. Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high-temperature synthesis // Appl. Catal. A: General. — 2000. — V. 199. — P. 227–238.
8. Kaddouri A., Dupont N., Gélín G., Delichère P. Methane combustion over copper chromites catalysts prepared by the sol-gel process // Catal. Lett. — 2011. — V. 141. — P. 1581–1589.
9. Arendarskii D. A., Paukshtis E. A., Ismagilov Z. R., Yurchenko E. N. Optical spectroscopic studies of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Catalyst deactivation under operation in catalytic heat generators // React. Kinet. Catal. Lett. — 1985. — V. 28. — P. 195–201.
10. Arendarskii D. A., Pashis A. V., Shepelin A. P., Ismagilov Z. R. XPS studies of Cu—Cr catalyst deactivation in catalytic heat generators // React. Kinet. Catal. Lett. — 1985. — V. 28. — P. 211–217.
11. Tikhov S. F., Usoltsev V. V., Sadykov V. A., Pavlova S. N., Snegurenko O. I., Gogin L. L., Vostrikov Z. Yu., Salanov A. N., Tsybulya S. V., Litvak G. S., Golubkova G. V., Lomovskii O. I. CrAl alloy-based monolith with polymodal pore structure for partial oxidation of methane to synthesis-gas // Stud. Surf. Sci. Catal. — 2006. — V. 162. — P. 641–648.
12. Tikhov S. F., Simonov A. D., Yazykov N. A., Dubinin Yu. V., Yakovlev V. A., Sadykov V. A., Salanov A. N., Suprun E. A. Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // Catal. Sustain. Energy. — 2012. — V. 1. — P. 82–89.
13. Basu V. Combustion and gasification in fluidized beds. — Boca Raton, Florida: CRC Taylor & Francis Group, 2006.
14. Золотовский Б. П., Буянов Р. А., Бухтиярова Г. Ф., Тарабан Е. А., Мурин В. И., Грунвальд В. Р., Сайфуллин Р. А. Разработка и создание производства сферических

- алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов // Журн. прикл. химии. — 1997. — Т. 70. — С. 299–306.
15. JCPDS. — Intern. Center for Diffraction Data, 1997. — V. 1.30.
  16. Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Solovyova L. P. Polycrystal software package for IBM/PC // J. Struct. Chem. — 1996. — V. 37. — P. 332–334.
  17. Поповский В. В., Сазонов В. А., Чермошнцева Г. К., Панарина Т. Л., Елисеева Л. Ф. Сравнительные испытания катализаторов в реакциях глубокого окисления // Каталитическая очистка газов. Ч. 2. — Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. — С. 80–92.
  18. Ismagilov Z. R., Shepeleva M. N., Shkrabina R. A., Felonov V. B. Interrelation between structural and mechanical characteristics of spherical alumina granules and their initial hydroxide properties // Appl. Catal. — 1991. — V. 69. — P. 65–73.
  19. Yazykov N. A., Simonov A. D., Mishenko T. I., Aflyatunov A. S., Smolin S. V., Parnon V. N. Fuel combustion in the fluidized bed of an inert material equipped with an unmovable catalytic small-volume package // Chem. Sustain. Develop. — 2003. — V. 11, N 1. — P. 321–326.
  20. Цикоза Л. Т., Тарасова Д. В., Кетчик С. В., Максимов Н. Г., Поповский В. В. Физико-химические и каталитические свойства оксидных медноалюминиевых катализаторов // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22. — С. 1300–1306.
  21. Butcher J. C. Numerical Methods for Ordinary Differential Equations. — New York: John Wiley & Sons, 2003.
  22. Cerry I., Saracco G., Specchia V. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners // Catal. Today. — 2000. — V. 60. — P. 21–32.
  23. Tikhov S. F., Sadykov V. A., Kryukova G. N., Paukshtis E. A., Popovskii V. V., Starostina T. G., Kharlamov G. V., Anufrienko V. F., Poluboyarov V. F., Razdobarov V. A., Bulgakov N. N., Kalinkin A. V. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copper-alumina oxide system: nature of aging in oxidizing reaction media // J. Catal. — 1992. — V. 134. — P. 506–524.
  24. Manzoli M., Di Monte R., Boccuzzi F., Coluccia S., Kašpar J. CO oxidation over  $\text{CuO}_x\text{—CeO}_2\text{—ZrO}_2$  catalysts: Transient behavior and role of copper clusters in contact with ceria // Appl. Catal. B: Environmental. — 2005. — V. 61. — P. 192–205.
  25. Поповский В. В. Закономерности окисления веществ на твердых окисных катализаторах // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. 13. — С. 1190–1203.
  26. Pecchi G., Reyes P., Zamora R., Cadus L. E., Barbero B. P. Catalytic combustion of methane over  $\text{LaFeO}_3$  perovskites: the influence of coprecipitation pH and ageing time // J. Chilean Chem. Soc. — 2006. — V. 51, N 4. — P. 1001–1005.

Поступила в редакцию 29/X 2015 г.