

УДК 544.478.01, 544.478.1

DOI: 10.15372/ChUR2019127

Разработка рационального способа приготовления высокоактивного марганецсодержащего катализатора для экологически чистого сжигания топлив

С. А. ЯШНИК¹, Н. В. ШИКИНА¹, А. А. ГАВРИЛОВА¹, Т. А. СУРОВЦОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: yashnik@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово (Россия)

(Поступила 04.03.19; после доработки 11.03.19)

Аннотация

Методом термопрограммируемого восстановления водородом идентифицирован фазовый состав активного компонента и изучены окислительно-восстановительные свойства MnO_x -содержащих катализаторов блочного типа, приготовленных двумя разными методами: 1) “сжигание в растворе” (“solution combustion synthesis”, SCS) на поверхности блочного носителя; 2) совместной формовки порошка MnO_x с оксидными компонентами носителя. Предполагается, что оба блочных катализатора содержат преимущественно MnO и некоторое количество MnO_2/Mn_2O_3 . Среди изученных катализаторов блочный катализатор, полученный методом SCS, обладает максимальной энергией активации второй стадии восстановления MnO_2/Mn_2O_3 , заключающейся в восстановлении Mn_3O_4 до MnO . Это объясняет его высокую активность в окислении метана.

Ключевые слова: марганецсодержащий катализатор, оксид марганца, MnO_x , ТПВ- H_2 , глубокое окисление углеводородов, метод “сжигание в растворе”

ВВЕДЕНИЕ

Разработка научных основ рационального дизайна автономных каталитических теплогенераторов для локального теплоснабжения имеет актуальное значение в плане экономии топлива и решения экологических проблем теплоэнергетики. Решение данной задачи требует проведения комплексных фундаментальных исследований в области катализа, кинетики, сжигания топлив и теплотехники. Исследования в области катализа и синтеза катализаторов позволят подобрать высокоактивные и стабильные катализаторы для обеспечения полного сжигания топлив с минимальным выбросом вредных веществ [1–4].

Для достижения этих целей необходимо выполнить синтез наиболее перспективных образцов катализаторов на основе оксидов переходных металлов, изучить структурные, текстурные, дисперсные, морфологические и окислительно-восстановительные свойства катализаторов до и после исследований и испытаний. Катализаторы на основе оксидов марганца заслуженно считаются альтернативой катализаторам, содержащим металлы платиновой группы, благодаря их значительно меньшей себестоимости и высокой активности в реакциях глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода. Системы на основе MnO_x склонны к термической активации, вызванной образованием высокоактивной дефектной шпинели Mn_3O_4

[5, 6], и к синергетическим эффектам в окислительной активности при добавлении оксидов переходных металлов [7–9] или незначительных количеств благородных металлов [10–13]. Оба упомянутых эффекта определяют перспективность использования MnO_x -содержащих катализаторов в каталитических камерах, обеспечивая экологически чистое сжигание топлив в автономных теплонагревательных устройствах.

Способ приготовления катализатора влияет на его свойства, включая фазовый состав, морфологические, текстурные, кислотные и каталитические характеристики. Так, окислительно-восстановительные реакции, протекающие при термической обработке, формируют состав каталитически активной фазы. Например, термическое разложение при 550–650 °С превращает карбонат марганца в Mn_2O_3 в воздушной атмосфере и в MnO в инертной атмосфере аргона, причем образующийся MnO уже при 400 °С окисляется до Mn_3O_4 , но имеет низкую поверхность [14]. Однако даже при одинаковом химическом составе активной фазы кристаллическая структура (α , β , γ , δ - MnO_2 [15–18]) и морфология (нанотрубки, нанородцы, нанопроволока и др. [19]), размер частиц [20] и способ закрепления MnO_2/Mn_2O_3 на поверхности оксидных носителей [20] влияют на окислительно-восстановительные свойства MnO_x -содержащих катализаторов, приготовленных из разных предшественников. Среди известных структурных модификаций MnO_2 α - и γ -формы обладают максимальной восстановительной способностью [16–18], лучше хемосорбируют кислород [17, 18] и проявляют повышенные каталитические свойства в окислительно-восстановительных реакциях, таких как: окисление CO (β - $MnO_2 < \gamma$ - $MnO_2 < \alpha$ - MnO_2 , δ - MnO_2 [15]) и толуола (β - $MnO_2 < \delta$ - $MnO_2 < \alpha$ - $MnO_2 < \gamma$ - MnO_2 [16]), а также селективное восстановление NO аммиаком [17]. Обсуждаемые закономерности установлены преимущественно для массивных оксидов марганца, тогда как практический интерес для процессов автономного теплоснабжения и очистки газовых выбросов от токсичных компонентов представляют нанесенные каталитические системы на основе блочных керамических носителей.

Среди известных методов приготовления нанесенных катализаторов перспективны одностадийные безотходные способы введения или нанесения MnO_x -содержащего активного компонента (АК) на термостабильный носитель, такие как: 1) пропитка готового носителя (по влагоемкости) раствором соли марганца; 2) введение порошка

MnO_x в экструзионную массу. Одностадийность метода пропитки по влагоемкости ограничивается растворимостью солей марганца и влагоемкостью носителя. Кроме того, применимость метода пропитки могут снижать стадии сушки и термической обработки катализатора, в ходе которых возможны вынос АК на поверхность с формированием неравномерного распределения, спекание частиц АК и формирование фаз взаимодействия АК с материалом носителя. Отрицательное влияние термической обработки удастся снизить путем использования так называемого метода сжигания в растворе или, “solution combustion synthesis” (SCS). По способу введения АК, заключающемуся в заполнении пор носителя раствором соли марганца, метод SCS близок к методу пропитки по влагоемкости, отличаясь от него только присутствием в пропиточном растворе органического топлива (мочевина, карбогидразид, гидразид малеиновой кислоты и др.). Указанные методы различаются химизмом закрепления и формирования частиц АК в процессе термической обработки катализатора. В методе SCS нанокристаллические оксидные частицы формируются в момент образования кратковременной тепловой волны [21–24] в результате протекания окислительно-восстановительной реакции между солью марганца и органическим топливом, что снижает вероятность спекания частиц АК [21] и взаимодействие с материалом носителя. В ходе термической обработки пропиточного катализатора АК формируется в результате термического разложения соли марганца и твердофазной реакции между MnO_x и алюмосиликатом. Перспективы метода SCS для приготовления низкопроцентных катализаторов на блочных носителях сотовой структуры [25–27] и непористых структурированных носителях [28, 29] продемонстрированы единичными работами. При нанесении высоких концентраций АК возможно снижение дисперсности, что связано с ограниченностью объема пор и адсорбционных центров на поверхности носителя.

Метод совместного формования порошков АК и материала носителя позволяет вводить высокие концентрации каталитически активных компонентов, хотя готовый катализатор содержит частицы АК, зачастую декорированные инертным материалом. Принцип метода базируется на приготовлении пластичной пасты на основе порошков АК, материала носителя и связующего золя, последующей экструзии пасты через фильеру, сушке и термической обработке. Способы регулирования текстурных и

механических свойств блочных материалов достаточно хорошо разработаны [30, 31]. Размером частиц АК и их распределением по размерам можно управлять, целенаправленно выбирая способ и условия синтеза каталитически активных оксидов.

Цель данной работы – изучение закономерностей формирования окислительно-восстановительных свойств катализаторов на основе оксидов марганца, введенных двумя способами: 1) методом SCS; 2) совместным формованием материала носителя и порошка MnO_x , синтезированного методом SCS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для приготовления катализатора 1 предварительно получали носитель блочного типа, используя экструзию пластичной пасты через фильеру с последующими стадиями сушки при комнатной температуре в течение 24 ч и при 120 °С в течение 5 ч, затем прокаливания при $T_{пр} = 750$ °С в течение 4 ч. Пластичную пасту готовили в Z-образном смесителе путем смешения $\gamma-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$, гидратированной глины (влажность 70 %), карбоната кальция и талька при массовом соотношении компонентов 8 : 25 : 15 : 1.5 : 1 соответственно.

Синтез катализатора 1 проводили методом SCS. Он включает пропитку предварительно подготовленного носителя блочного типа в избытке раствора азотнокислой соли $Mn(NO_3)_2$ с добавлением глицина при молярном соотношении $Mn/глицин = 1 : 5$ и последующим удалением избытка раствора из каналов. Далее образец сушили в потоке горячего воздуха и прокаливали при температуре 550 °С в атмосфере воздуха. Концентрация соли марганца в пропиточном растворе рассчитывалась для нанесения 5 мас. % MnO_2 при влагоемкости носителя 0.09 см³/г.

Катализатор 2 готовили методом экструзии, заключающемся в добавлении 0.5 г MnO_x в пластичную пасту (10.1 г с учетом влажности) из $\gamma-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$, гидратированной глины (влажность 70 %), карбоната кальция и талька, перемешивании на Z-образном смесителе и экструзии через фильеру. Соотношение компонентов носителя в пасте аналогично их соотношению в носителе, использованном для синтеза катализатора 1. Термическая обработка включала сушку при комнатной температуре в течение 24 ч, при 120 °С – 5 ч и прокаливание при

550 или 750 °С – 4 ч. Порошок MnO_x получен методом SCS из концентрированного водного раствора, содержащего $Mn(NO_3)_2$ и глицин ($Mn/глицин = 1 : 5$), путем высушивания и прокаливания при 550 или 750 °С в течение 4 ч. Содержание MnO_x в прокаленном катализаторе составляло 5 мас. % в расчете на MnO_2 .

Катализаторы 1 и 2 обозначены $MnO_2(gl)/AlSi-550$ и $MnO_2(gl)-AlSi-550/750$ соответственно.

Физико-химические свойства катализаторов

Текстурные свойства носителя и катализаторов (удельная поверхность $S_{БЭТ}$ и объем пор $V_{пор}$) исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP 2400 Micro-metrics при 77 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра HZG-4C (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с монохроматизированным кобальтовым излучением CoK_{α} ($\lambda = 1.79021$ Å) в области углов 20–80° по 2 θ со скоростью сканирования 1 град/мин. Образцы идентифицировали по рентгенографической базе данных JCPDS.

Каталитическую активность образцов измеряли в реакции глубокого окисления метана в проточном кварцевом реакторе при температурах от 200 до 700 °С. Использовали 1 см³ катализатора в виде фракции 0.5–1 мм. Исходную реакционную смесь, содержащую 1 об. % CH_4 в воздухе, подавали в реактор при объемной скорости потока 12 000 ч⁻¹. Каталитическую активность оценивали по температуре 50 %-й конверсии метана.

Методика ТПВ- H_2 эксперимента

Эксперименты по термопрограммируемому восстановлению водородом (ТПВ- H_2) проводились на установке, оборудованной проточным реактором и детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в интервале температур 25–950 °С, со скоростью подъема температуры 10 °С/мин, пропуская смесь 10 % H_2 в Ar со скоростью 30 см³/мин через навеску образца. До проведения эксперимента образец тренировали в потоке аргона, продуваемом через реактор со скоростью 30 см³/мин, при 450 °С в течение 30 мин. Навеска образца составляла 100 мг, размер зерна 250–500 мкм. Для снятия экзотермических эффектов образец смешивали со 100 мг кварца с аналогичным размером зерна. Воду, образующуюся в ТПВ- H_2 , удаляли из газовой смеси вымораживанием в ловушке при

температуре -70 °С. Количественные измерения проводили относительно водорода, затрачиваемого на восстановление CuO при аналогичных условиях, предполагая, что CuO восстанавливается полностью в одну стадию.

Путем линеаризации экспериментальных данных ТПВ- H_2 , записанных при скоростях нагрева 5, 10, 15 °С/мин, для некоторых образцов рассчитали энергию активации (E_a) восстановления MnO_x водородом по методу Kissinger [32]:

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_a}{RT_m} + C$$

где β – скорость нагрева; T_m – температуры максимумов пика в ТПВ- H_2 профиле, регистрируемом при заданной скорости нагрева; R – универсальная газовая постоянная (8.31 кДж/моль); C – константа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые физико-химические характеристики образцов приведены в табл. 1. Анализ этих данных показывает, что величины удельной поверхности и объема пор пропиточного и формованного катализаторов сопоставимы между собой (29–30 м²/г и 0.080–0.082 см³/г), а также с характеристиками носителя (28 м²/г и 0.086 см³/г). Фазовый состав блочных катализаторов с одинаковой температурой прокаливания (550 °С) идентичен составу носителя: α - SiO_2 (кварц) и α - Al_2O_3 (корунд). Состав MnO_x идентифицировать по РФА не удалось в силу его низкого содержания в катализаторе, в то время как основной фазой массивного образца был Mn_2O_3 . Использование ТПВ- H_2 позволило нам сделать предположение о фазовом составе оксидов марганца в блочных катализаторах и одновременно оценить их окислительно-восстановительные свойства.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства носителя и катализаторов

Носитель и катализаторы	$T_{\text{пр}}$, °С	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Фазовый состав ^а	$T_{50\% \text{CH}_4}$ ^б , °С
$\text{MnO}_2(\text{gl})/\text{AlSi-550}$	550	30	0.082	α - Al_2O_3 , α - SiO_2	505
$\text{MnO}_2(\text{gl})\text{-AlSi-550}$	550	29	0.080	α - Al_2O_3 , α - SiO_2 , Mn_2O_3	625
$\text{MnO}_2(\text{gl})\text{-AlSi-750}$	750	28	0.085	α - Al_2O_3 , α - SiO_2 , Mn_2O_3	645
AlSi-550	550	28	0.086	α - Al_2O_3 , α - SiO_2	–
AlSi-750	750	27	0.086	α - Al_2O_3 , α - SiO_2	–
$\text{MnO}_x\text{-550}$	550	59	0.250	Mn_2O_3	695
$\text{MnO}_x\text{-750}$	750	42	0.210	Mn_2O_3	715 (39 %)

^а α - Al_2O_3 – фаза корунда, α - SiO_2 – фаза кварца.

^б Прочерк обозначает, что при выбранных условиях 50 % превращения CH_4 не достигается.

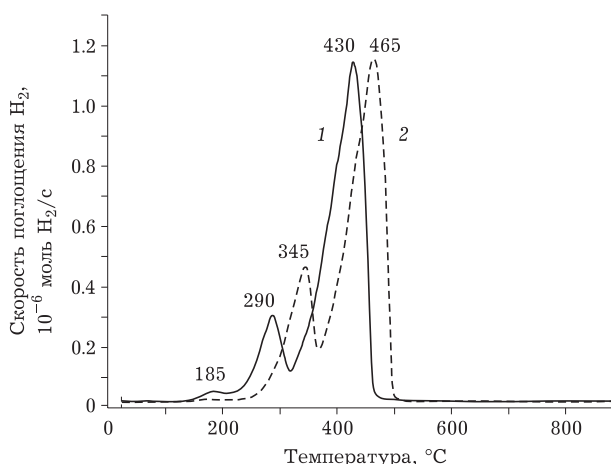


Рис. 1. ТПВ- H_2 профили для массивного образца MnO_x , полученного методом SCS и различающегося температурой прокаливания, °С: 550 (1), 750 (2); молярное отношение количества поглощенного водорода к количеству оксида марганца H_2/Mn : 0.52 (1) и 0.57 (2).

На рис. 1 приведены ТПВ- H_2 профили для массивных образцов оксида марганца, полученного методом SCS, с различной температурой прокаливания: 550 и 750 °С. Массивный образец MnO_x , прокаленный при обеих температурах, восстанавливается в две стадии, причем повышение температуры прокаливания приводит к смещению максимумов температур поглощения водорода в высокотемпературную область: от 290 до 345 °С (первый максимум) и от 430 до 465 °С (второй максимум). Соотношение площадей 1-го и 2-го пиков поглощения водорода, а также суммарное поглощение водорода практически не зависели от температуры. Соотношение H_2/Mn находилось в пределах 0.52–0.57, указывая на присутствие Mn_2O_3 в качестве основного фазоопределяющего оксида. Смещение максимумов пиков, наблюдаемое при повышении температуры прокаливания образцов, обусловлено снижением дисперсности частиц

Mn_2O_3 . Кроме того, на кривой восстановления массивного образца MnO_x с температурой прокаливания $550\text{ }^\circ\text{C}$ присутствует пик в области $185\text{ }^\circ\text{C}$, обусловленный, по-видимому, незначительным количеством MnO_2 в составе образца или катионов Mn^{4+} на поверхности частиц Mn_2O_3 . Примесь MnO_2 полностью удаляется после прокаливания MnO_x при $750\text{ }^\circ\text{C}$, что вполне закономерно в силу завершения процесса разложения MnO_2 в Mn_2O_3 при температурах выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Наблюдаемые температурные максимумы восстановления массивного образца MnO_x с температурой прокаливания 550 и $750\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо согласуются с литературными данными по восстановлению Mn_2O_3 . Так, восстановление массивного Mn_2O_3 , полученного из карбоната марганца при $550\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, протекает в две стадии при 230 и $400\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как Mn_2O_3 , полученный разложением ацетата марганца при $400\text{ }^\circ\text{C}$, восстанавливается при несколько больших температурах – 305 и $420\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Оксид α - Mn_2O_3 , полученный прокаливанием гидроксида марганца при $750\text{ }^\circ\text{C}$, восстанавливается при 360 и $450\text{ }^\circ\text{C}$ [33]. Во всех случаях соотношение между водородом, поглощенным в первую и вторую стадии восстановления, близко к $1 : 2$, что соответствует стехиометрии восстановления Mn_2O_3 до Mn_3O_4 ($H_2/Mn = 0.17$) и далее Mn_3O_4 до MnO ($H_2/Mn = 0.33$).

На рис. 2 показано влияние оксидов кремния и алюминия, входящих в состав глины и обра-

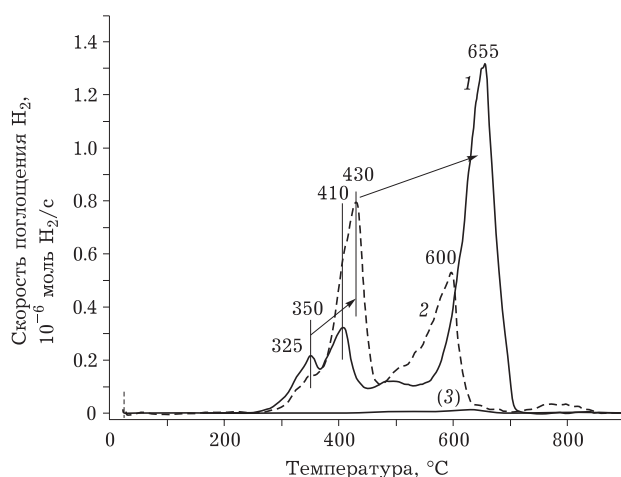


Рис. 2. ТПВ- H_2 профили для катализатора 2, полученного путем добавления 5 мас. % MnO_x в формуемую пасту; температура прокаливания, $^\circ\text{C}$: 550 (1), 750 (2); для удобства сопоставления с данными рис. 1 скорость поглощения водорода формованными образцами увеличена в 20 раз ($\times 20$); для сравнения приведен профиль (3) носителя $AlSi(750)$; молярное соотношение количества поглощенного водорода и количества введенного оксида марганца (расчетное количество) H_2/Mn : 0.25 (1) и 0.29 (2).

зующихся при прокаливании, на окислительно-восстановительные свойства MnO_x , полученного предварительно методом SCS и затем введенного в формуемую пасту. Для катализатора 2 явно прослеживается отрицательное влияние алюмосиликатного компонента пасты на способность оксида марганца к восстановлению водородом. Так, начало поглощения водорода сдвигается в область более высоких температур на 35 – $60\text{ }^\circ\text{C}$, появляется высокотемпературная форма поглощения водорода (600 – $650\text{ }^\circ\text{C}$), а соотношение H_2/Mn снижается практически вдвое (с 0.52 – 0.57 до 0.25 – 0.29). Причиной снижения может быть затруднение доступа водорода к частицам MnO_x , декорированным алюмосиликатной компонентой катализатора, а также трудновосстанавливаемые фазы, которые не успевают восстановиться за время проведения ТПВ- H_2 . Профиль восстановления образцов $MnO_2(gl)-AlSi-550$ имеет максимумы при 325 – 350 , 410 , 500 (слабый), $655\text{ }^\circ\text{C}$, а $MnO_2(gl)-AlSi-750$ – при 350 , $430\text{ }^\circ\text{C}$ и ассиметричный при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогично массивному образцу MnO_x , низкотемпературные пики соответствуют восстановлению частиц Mn_2O_3 , протекающему двухстадийно до MnO через Mn_3O_4 . Ранее аналогичные результаты получены для нанесенных систем MnO_x/Al_2O_3 [16, 34] и MnO_x/SiO_2 [34]. Высокотемпературные пики при $600/655\text{ }^\circ\text{C}$ могут указывать на сильное взаимодействие MnO_x с оксидными компонентами носителя, вплоть до формирования новых соединений между MnO_x и SiO_2 (или Al_2O_3) в ходе термической обработки блочного катализатора, например алюмината и/или силиката Mn. Доказано, что частицы MnO_x с сильным взаимодействием с SiO_2 подвергаются восстановлению при $650\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Образец MnO_x/Al_2O_3 , как правило [16], характеризуется в ТПВ- H_2 наличием неразрешенных пиков слабой интенсивности в области температур 200 – $650\text{ }^\circ\text{C}$, хотя для наших образцов пики в ТПВ- H_2 профиле достаточно хорошо разрешены.

На рис. 3 приведено сравнение окислительно-восстановительных свойств катализаторов одного состава с содержанием АК 5 мас. % в расчете на MnO_2 , введенного разными методами: совместной формовкой и SCS. Показано, что для катализаторов, прокаленных при одинаковой температуре ($550\text{ }^\circ\text{C}$), пропиточный образец (катализатор 1) восстанавливается при меньших температурах, чем формованный (катализатор 2). Температурные максимумы, характеризующие восстановление катализатора 1, сдвинуты в область меньших температур на 60 – $100\text{ }^\circ\text{C}$ в сравнении с катализатором 2. Катализатор 1 имеет

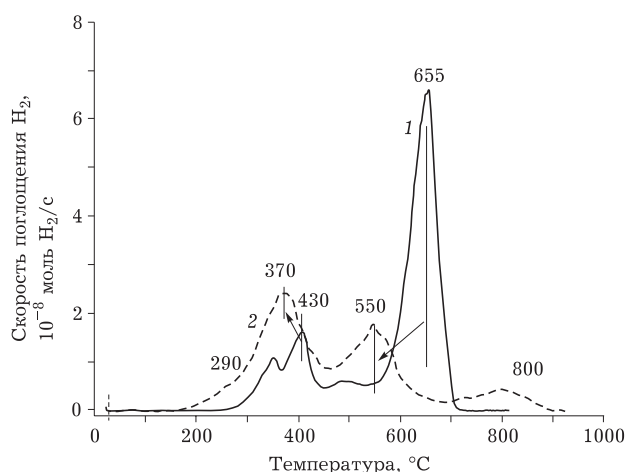


Рис. 3. ТПВ- H_2 профили формованного (1) и пропиточного (2) катализатора с одинаковым содержанием MnO_x и температурой прокаливания $550\text{ }^\circ\text{C}$; молярное соотношение H_2/Mn : 0.25 (1) и 0.17 (2).

максимумы поглощения водорода при 370 , 550 и $800\text{ }^\circ\text{C}$, а катализатор 2 – при 325 – 350 , 410 , 500 (слабый) и $655\text{ }^\circ\text{C}$. Однако количество водорода, поглощенного в ходе ТПВ- H_2 эксперимента, ниже для пропиточного катализатора, чем для формованного образца ($H_2/Mn = 0.17$ вместо 0.25 соответственно). Последнее указывает, что большая часть АК на основе MnO_x восстанавливается до MnO в ходе его нанесения методом SCS, а оставшаяся часть MnO_x входит в состав высокодисперсных MnO_2/Mn_2O_3 .

Таким образом, оба способа приготовления катализатора: 1) нанесение MnO_x методом SCS, и 2) совместное формование MnO_x с компонентами носителя, – затрудняют восстановление MnO_x в сравнении с массивным образцом. Для изучения характера взаимодействия MnO_x с оксидными компонентами носителя были проведены ТПВ- H_2 эксперименты с варьированием скорости нагрева. Путем линеаризации экспериментальных данных (рис. 4) рассчитаны энергии активации (E_a) второй стадии восстановления Mn_2O_3 , соответствующей восстановлению Mn_3O_4 до MnO (второй температурный максимум в ТПВ- H_2 профилях, см. рис. 1–3). Результат этих расчетов показал, что минимальную E_a восстановления Mn_3O_4 в MnO имеет массивный образец (84 ± 2 кДж/моль). Совместное формование массивного MnO_x с оксидными компонентами носителя приводит к 1.75-кратному увеличению E_a (до 147 ± 30 кДж/моль). Среди блочных катализаторов для образца 1, полученного с помощью метода SCS, характерна максимальная величина E_a , составившая 185 ± 45 кДж/моль. В обоих случаях повышение E_a связано с взаи-

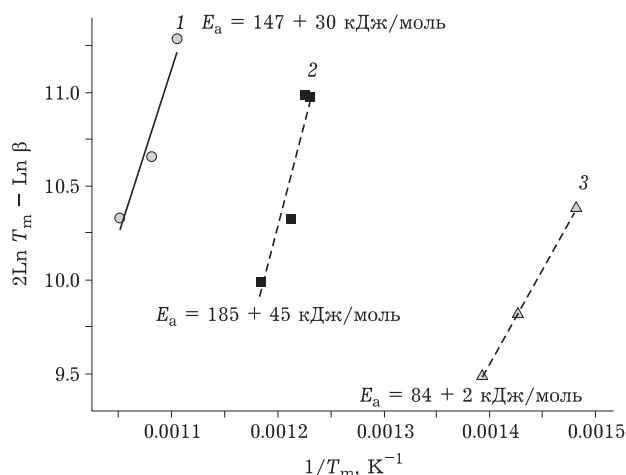


Рис. 4. Энергия активации восстановления MnO_x в формованном (1) и пропиточном (2) образцах блочного типа; для сравнения приведены данные для массивного образца MnO_x , полученного методом SCS (3).

модействием между MnO_x и оксидными компонентами носителя, в результате чего восстановление Mn_3O_4 до MnO затруднено.

Как обсуждается выше, стабильность Mn_3O_4 в восстановительных условиях увеличивается в ряду: массивный образец < катализатор 2 < катализатор 1. Оказалось, что в этом же ряду снижается температура 50 %-го превращения метана (см. табл. 1) и, следовательно, увеличивается каталитическая активность катализаторов в реакции окисления метана. Данная тенденция вполне закономерна в силу высокой реакционной способности Mn_3O_4 [5, 6] в сравнении с другими оксидами MnO_x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовление MnO_x -содержащих катализаторов блочного типа двумя разными методами: 1) SCS на поверхности блочного носителя; и 2) совместная формовка порошка MnO_x (полученного методом SCS) с оксидными компонентами носителя, – позволяет регулировать окислительно-восстановительные свойства катализатора, а, следовательно, его каталитическую активность в реакциях окисления углеводородов.

По данным ТПВ- H_2 предполагается, что фазовый состав MnO_x в блочных катализаторах слабо зависит от способа приготовления, оба блочных катализатора содержат преимущественно MnO и некоторое количество MnO_2/Mn_2O_3 . Основной причиной эффектов, наблюдаемых в ТПВ- H_2 и в каталитических экспериментах, является взаимодействие MnO_x с оксидными компонентами носителя. В сравнении

с массивным образцом такое взаимодействие приводит к сдвигу максимумов поглощения водорода в сторону больших температур, к снижению соотношения H_2/Mn и повышению E_a второй стадии восстановления MnO_2/Mn_2O_3 , заключающейся в восстановлении Mn_3O_4 до MnO .

Среди изученных образцов, блочный катализатор, полученный методом SCS на поверхности готового носителя, обладает максимальной величиной E_a восстановления Mn_3O_4 до MnO и каталитической активности в окислении метана.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-43-540015) и Правительства Новосибирской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Rev. Sci. & Eng.* 1990. Vol. 32, No. 1–2. P. 51–103.
- 2 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47, No. 1–4. P. 339–346.
- 3 Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Яшник С. А., Загоруйко А. Н., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Брайнин Б. И., Захаров В. М., Фаворский О. Н. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 6. С. 922–935.
- 4 Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R., Zagoruiko A. N., Kerzhentsev M. A., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favorski O. N., Gumerov A. M. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 147, P. S237–S243.
- 5 Цырульников П. Г., Сальников В. С., Дроздов В. А., Стукен С. А., Бубнов А. В., Григоров Е. И., Калинин А. В., Зайковский В. И. // *Кинетика и катализ.* 1991. Т. 32 (2). С. 439–446.
- 6 Tsyurulnikov P. G., Tsybulya S. V., Kryukova G. N., Boronin A. I., Koscheev S. V., Starostina T. G., Bubnov A. V., Kudrya E. N. // *J. Molec. Catal. A.* 2002. Vol. 179. P. 213–220.
- 7 El-Shobaky G. A., El-Shobaky H. G., Badawy A. A. A., Fahmy Y. M. // *Appl. Catal. A.* 2011. Vol. 409–410. P. 234–238.
- 8 Lu H., Kong X., Huang H., Zhou Y., Chen Y. // *J. Environ. Sci.* 2015. Vol. 32. P. 102–107.
- 9 Шикина Н. В., Яшник С. А., Гаврилова А. А., Довлитова Л. С., Хайрулин С. Р., Козлова Г. С., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59, № 4. С. 517–528.
- 10 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55, No. 11–13. P. 818–836.
- 11 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Denisov S. P., Danchenko N. M. // *Appl. Catal. B.* 2016. Vol. 185. P. 322–336.
- 12 Яшник С. А., Суровцова Т. А., Ищенко А. В., Каичев В. В., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализа.* 2016. Т. 57, № 4. С. 535–547.
- 13 Yashnik S. A., Chesalov Yu. A., Ishchenko A. V., Kaichev V. V., Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal. B.* 2017. Vol. 204. P. 89–106.
- 14 Kapteijn F., Smgoredjo L., Andreml A., Molijn J.A. // *Appl. Catal. B.* 1994. Vol. 3. P.173–189.
- 15 Liang S., Teng F., Bulgan G., Zong R., Zhu Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 5307–5315.
- 16 Si W., Wang Y., Peng Y., Li X., Li K., Li J. // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 14977–14980.
- 17 Gong P. J., Xie J. L., Fang D., Han D., He F., Li F. X., Qi K. // *Chin. J. Catal.* 2017. Vol. 38. P. 1925–1934.
- 18 Huang N., Qu Z., Dong C., Qin Y., Duan X. // *Appl. Catal. A.* 2018. Vol. 560. P. 195–205.
- 19 Wang F., Dai H., Deng J., Bai G., Ji K., Liu Y. // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 4034–4041.
- 20 Kapteijn F., van Langeveld A. D., Moulijn J. A., Andreini A., Vuurman M. A., Turek A. M., Jehng J. M., Wachs I. E. // *J. Catal.* 1994. Vol. 150. P. 94–104.
- 21 Mukasyan A. S., Dinka P. // *Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2007. Vol.16 (1). P. 23–35.
- 22 Patil K. C., Hedge M. S., Rattan R., Aruna S. T. *Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications.* London: World Scientific, 2008.
- 23 Gonzalez-Cortes S. L., Xiao T.-C., Green M. L. H. // *Stud. Sur. Sci. Catal.* 2006. Vol. 162. P. 817–824.
- 24 Gonzalez-Cortes S. L., Imbert F. E. // *Appl. Catal. A.* 2013. Vol. 452. P. 117–131.
- 25 Sharma S., Hegde M. S. // *Catal. Lett.* 2006. Vol. 112. P. 69–75.
- 26 Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 4226–4231.
- 27 Завьялова У. Ф., Барбашова П. С., Лермонтов А. С., Шитова Н. Б., Третьяков В. Ф., Бурдейная Т. Н., Лунин В. В., Дроздов В. А., Яшник С. А., Исмагилов З. Р., Цырульников П. Г. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т.48 (1). С. 171–176.
- 28 Ismagilov Z. R., Mansurov Z. A., Shikina N. V., Yashnik S. A., Aldashukurova G. B., Mironenko A. V., Kuznetsov V. V., Ismagilov I. Z. // *Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. Vol. 3 (1). P. 1–9.
- 29 Aldashukurova G. B., Mironenko A. V., Mansurov Z. A., Shikina N. V., Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R. // *J. Energy Chemistry.* 2013. Vol. 22. P. 811–818.
- 30 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Koptyug I. V., Andrievskaya I. P., Matveev A. A., Moulijn J. A. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 105. P. 507–515.
- 31 Яшник С. А., Андриевская И. П., Пашке О. В., Исмагилов З. Р., Муляйн Я. А. // *Катализ в пром-сти.* 2007. № 1. С. 35–46.
- 32 Kissinger H. E. // *Analytical Chem.* 1957. Vol. 29 (11). P. 1702–1705.
- 33 Leith I. R., Howden M. G. // *Appl. Catal.* 1988. Vol. 37. P. 75–92.
- 34 Aboukais A., Abi-Aad E., Taouk B. // *Materials Chemistry and Physics.* 2013. Vol. 142. P. 564–571.

