

УДК 544.478.01:544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150607

## Модифицирование оксидом циркония структуры и каталитических свойств $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления CO

Т. Н. АФОНАСЕНКО<sup>1</sup>, О. А. БУЛАВЧЕНКО<sup>2,3</sup>, Е. А. АНОШКИНА<sup>1</sup>, Т. И. ГУЛЯЕВА<sup>1</sup>, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: atnik@ihcp.oscsbras.ru

<sup>2</sup>Институт катализа Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Изучено влияние добавления оксида циркония на структурные и каталитические свойства  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакции окисления CO. Установлено, что добавление оксида циркония (5 и 10 мол. % в расчете на металл) в  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  стабилизирует структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , препятствуя ее переходу в корунд при повышении температуры прокаливания, а также способствует образованию шпинели  $\text{Mn}_3\text{-}_x\text{Al}_x\text{O}_4$ , что нехарактерно для системы  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  при прокаливании на воздухе. В то же время тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$  стабилизируется при высоком содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как свойственно двойным системам. На кривой зависимости каталитической активности системы  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры предварительного прокаливания наблюдаются два максимума, по-видимому, связанных со структурными трансформациями в системе при повышении температуры прокаливания. При этом взаимное влияние  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к смещению максимумов каталитической активности в высокотемпературную область относительно двойных систем  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2$  и  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** катализаторы  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , окисление CO

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуется возможность использования марганецсодержащих систем в качестве катализаторов окисления углеводородов и CO. Интерес к ним отчасти обусловлен практической значимостью, так как для очистки промышленных выбросов, выхлопных газов автотранспорта от летучих органических веществ и CO эти катализаторы служат альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, сочетая низкую стоимость с повышенной термической стабильностью и устойчивостью к отравлению хлор- и серосодержащими веществами [1–3]. Их каталитическая активность в реакциях окисле-

ния обусловлена способностью марганца к образованию оксидов в различном окисленном состоянии ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ) и емкостью их кристаллической решетки по кислороду. Именно благодаря подвижности кислорода оксиды марганца активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

Для нанесенных марганцевых катализаторов характерно дисперсное распределение  $\text{MnO}_x$ , которое облегчает отрыв решеточного кислорода и тем самым способствует повышению каталитической активности. Дисперсность  $\text{MnO}_x$  зависит от предшественника оксида марганца, его содержания, способа приготовления, температуры прокаливания катализатора, а также от природы носителя [4, 5].

В большинстве работ температура прокаливания марганцевых катализаторов не превышает 600 °С, а в случае  $MnO_x-Al_2O_3$  – 800 °С. Между тем установлено [6], что при более высоких температурах прокаливания с остыванием на воздухе, несмотря на резкое уменьшение удельной поверхности образцов  $MnO_x-Al_2O_3$ , их каталитическая активность возрастает (эффект термоактивации) за счет структурных превращений в системе. Представляется целесообразным исследовать изменения структуры и каталитических свойств алюмомарганцевой системы при добавлении третьего компонента, в частности оксида циркония. Как известно [7, 8],  $ZrO_2$  в количестве <15 мас. % стабилизирует низкотемпературные формы оксида алюминия и препятствует фазовому переходу  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ .

Цель данной работы – изучение влияния добавления оксида циркония на структуру и каталитические свойства  $MnO_x-Al_2O_3$  в реакции окисления СО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление образцов

Образцы готовили методом осаждения гидроксидов из совместного раствора солей  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$  в ходе постепенного добавления к нему раствора  $NH_4OH$  при постоянном перемешивании до достижения рН 10. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой до рН 6, высушивали при 120 °С и прокаливали при определенной температуре в течение 4 ч. Диапазон температур прокаливания составлял 700–1200 °С. Полученные образцы обозначены как  $Mn_xZr_yAl_z$ , где  $x, y, z$  – молярные доли соответствующих элементов ( $x + y + z = 100$  %). В данной работе рассмотрены серии об-

разцов, прокаленных при различных температурах, с соизмеримыми молярными количествами  $MnO_x$  и  $ZrO_2$  в составе  $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$ : 10Mn5Zr85Al и 10Mn10Zr80Al.

В качестве репера использована серия образцов 10Mn90Al, также полученная методом осаждения. Химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 1.

### Рентгенофазовый анализ (РФА)

Съемка спектров РФА образцов выполнена с использованием дифрактометра ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) в диапазоне углов 15–80° с шагом по  $2\theta = 0.1^\circ$  и временем накопления 10 с в каждой точке. Использовалось монохроматизированное  $CuK_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Расшифровка дифрактограмм выполнена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 2006 г. Обработка дифрактограмм – с помощью программы Fitюк; для уточнения параметров решетки применялась программа ИК, входящая в комплекс программ ПОЛИКРИСТАЛЛ, разработанный в ИК СО РАН (Новосибирск) [9].

### Термопрограммируемое восстановление (ТПВ- $H_2$ )

ТПВ- $H_2$  осуществляли на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics, США) с детектором по теплопроводности. В экспериментах использовали смесь 10 об. %  $H_2$  в аргоне при скорости потока 25 мл/мин. Чистота используемых газов составляла 99.999 об. %. ТПВ- $H_2$  проводили в диапазоне температур 50–600 °С со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом, равной 10 °С/мин. Образец предварительно обрабатывали в токе аргона при 35 °С в течение 30 мин. Количественная оценка кривых ТПВ- $H_2$  выполнена с помощью программы разделения пиков Peak Separation фирмы Netzsch (Gauss-профиль).

### Каталитические испытания

Испытания образцов проводили на установке проточного типа в стеклянном реакторе длиной 170 мм и диаметром 10 мм. Состав исходной газовой смеси: 1 % СО + 99 % воз-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав образцов  $Mn_xZr_yAl_z$

Образцы	Массовая доля, %		
	$MnO_2$	$ZrO_2$	$Al_2O_3$
10Mn90Al	15.9	–	84.1
10Mn5Zr85Al	15.0	10.6	74.4
10Mn10Zr80Al	14.1	19.9	66.0

дух. При варьировании времени контакта скорость потока газовой смеси через реактор изменяли в интервале 360–700 мл/мин. Реакцию окисления CO проводили при температуре 275 °С. Анализ реакционной смеси до и после реактора осуществлялся хроматографически с разделением смеси на насадочной колонке ( $d = 3$  мм,  $l = 3$  м), заполненной цеолитом CaA. С помощью детектора по теплопроводности определяли непрореагировавшее количество CO. Во избежание перегрева при протекании экзотермической реакции катализатор смешивали с кварцем. Температуру в слое катализатора контролировали и регулировали с использованием хромель-алюмелевой термопары, соединенной с терморегулятором “Варта”. Для испытаний использована фракция катализатора 0.4–1.0 мм.

Скорость реакции (активность)  $W$  рассчитывали по степени превращения CO для разных расходов реакционной смеси с учетом массы катализатора:

$$W = [C_0 - C_{\text{тек}}]V/60m_{\text{кат}}, \text{ см}^3(\text{CO})/(\text{г} \cdot \text{с})$$

$$C_{\text{тек}} = C_0[1 - (P_{\text{исх}} - P_{\text{тек}})/P_{\text{исх}}]$$

где  $m_{\text{кат}}$  – навеска катализатора, г;  $V$  – скорость подачи реакционной смеси, мл/мин;

$C_0$  – исходная концентрация CO в смеси, об. %;  $P_{\text{исх}}$  – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации CO в исходной реакционной смеси;  $P_{\text{тек}}$  – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации CO на выходе из реактора;  $C_{\text{тек}}$  – концентрация CO в смеси после реактора, об. %.

Для сопоставления образцов значения их каталитической активности приведены к одной степени превращения CO, равной 50 %:

$$W_{50\%} = 0.5WC_0 / C_{\text{тек}}^{\text{ср}}$$

где  $C_{\text{тек}}^{\text{ср}} = (C_0 + C_{\text{тек}})/2$ , доли ед. При расчете порядок реакции по CO принят равным 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 представлены рентгенограммы катализаторов 10Mn5Zr85Al, прокаленных при температурах 800–1200 °С. Фазовый состав и структурные характеристики образцов приведены в табл. 2.

Видно, что образец 10Mn5Zr85Al, полученный при 800 °С, представляет собой смесь вы-

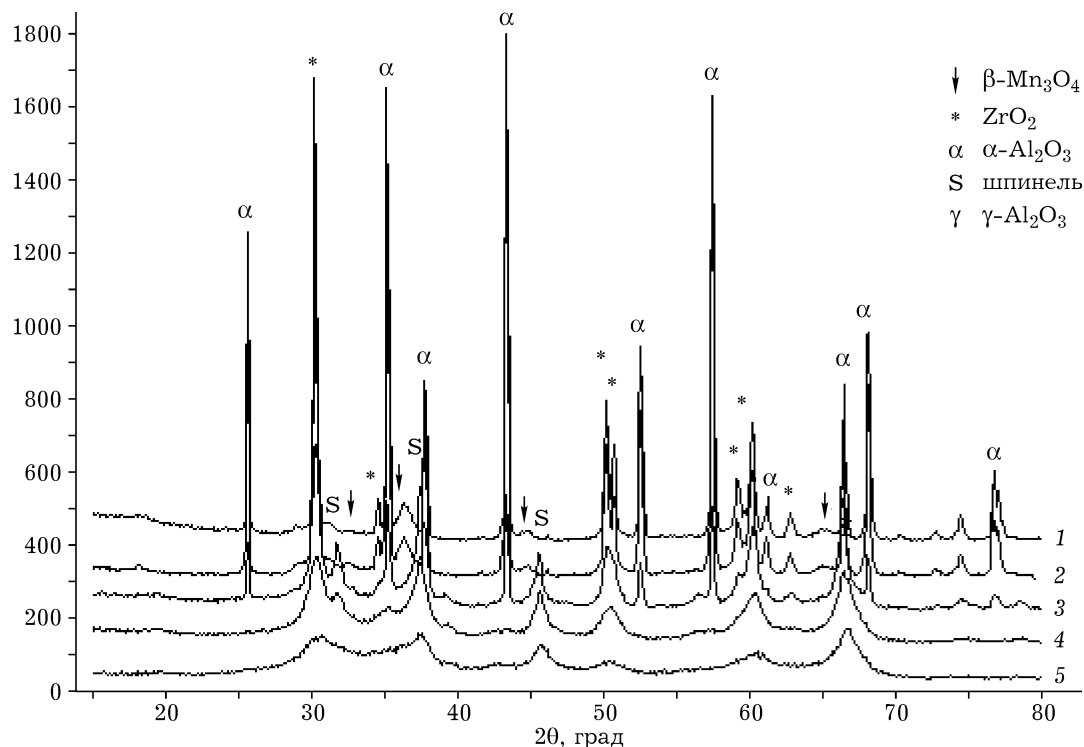


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов 10Mn5Zr85Al, прокаленных при 800 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4) и 1200 °С (5).

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав и структурные характеристики образцов 10Mn5Zr85Al, прокаленных при разных температурах

Образцы	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	ОКР, Å
10Mn5Zr85Al-800	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (шпинель)	н/о	н/о
	t-ZrO <sub>2</sub>	5.1061	30
10Mn5Zr85Al-900	t-ZrO <sub>2</sub>	5.104	70
	Шпинель	7.960	90
10Mn5Zr85Al-1000	t-ZrO <sub>2</sub>	5.114	190
	Шпинель	7.971	220
10Mn5Zr85Al-1100	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н/о	н/о
	t-ZrO <sub>2</sub>	5.125	480
	Шпинель	н/о	н/о
10Mn5Zr85Al-1200	$\beta$ -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	н/о	н/о
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н/о	н/о
	t-ZrO <sub>2</sub>	5.121	830
	Шпинель	н/о	н/о
10Mn5Zr85Al-1200	$\beta$ -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	н/о	н/о
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н/о	н/о
	Шпинель	н/о	н/о

Примечания. 1. Здесь и в табл. 3: число у наименования образца соответствует температуре его прокаливания.  
2. Н/о – не определяли.

сокодисперсных оксидов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> тетрагональной модификации. Низкотемпературный оксид алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает структурой шпинели, и из-за наложения пиков сложно определить наличие в образце смешанного оксида со структурой шпинели Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. Необходимо отметить, что и для оксида циркония на дифрактограммах трудно выделить тетрагональную и кубическую модификации при небольших размерах частиц из-за перекрытия широких пиков. В связи с этим структурные параметры для фазы ZrO<sub>2</sub> во всех образцах MnZrAl рассчитаны в кубическом приближении по рефлексу 111.

В ранее проведенном исследовании системы MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> показано [10], что параметр решетки “чистого” ZrO<sub>2</sub> равен 5.115 Å. При введении марганца параметр решетки оксида циркония монотонно уменьшается, что свидетельствует о модифицировании решетки ZrO<sub>2</sub> катионами Mn. Оно сопровождается замещением катионов Zr<sup>4+</sup> (ионный радиус 0.79 Å) на катионы Mn<sup>3+</sup> меньшего размера (ионный радиус 0.66 Å) и образованием твердого раствора Mn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. В данном случае параметр решетки ZrO<sub>2</sub> для образца 10Mn5Zr85Al-800 составляет 5.106 Å, что меньше по сравнению с таковым для “чистого” ZrO<sub>2</sub>. Следовательно,

в фазовом составе образца 10Mn5Zr85Al-800 может присутствовать твердый раствор Mn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) вместо фазы “чистого” ZrO<sub>2</sub>.

С повышением температуры прокаливания 10Mn5Zr85Al до 1000 °С интенсивность пиков ZrO<sub>2</sub><sup>\*</sup> и шпинели Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> возрастает. Но при этом параметр решетки ZrO<sub>2</sub><sup>\*</sup> возрастает с 5.104 (при 900 °С) до 5.114 Å (при 1000 °С), что свидетельствует о приближении структуры к “чистой” фазе ZrO<sub>2</sub>. По-видимому, это связано с выходом катионов марганца из состава твердого раствора Mn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. В то же время параметр решетки Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> возрастает с 7.960 до 7.971 Å, что указывает на обогащение шпинели ионами марганца, радиус которых превышает радиус ионов Al<sup>3+</sup> (0.57 Å). С повышением температуры прокаливания существенно увеличиваются размеры частиц ZrO<sub>2</sub><sup>\*</sup> (размеры областей когерентного рассеяния) – с 30 до 190 Å и Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> – с 90 до 220 Å.

На дифрактограмме 10Mn5Zr85Al-1000 помимо пиков ZrO<sub>2</sub><sup>\*</sup> и Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> появляются рефлексы, характерные для корунда  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При дальнейшем повышении температуры прокаливания до 1100–1200 °С интенсивность пиков корунда существенно возрас-

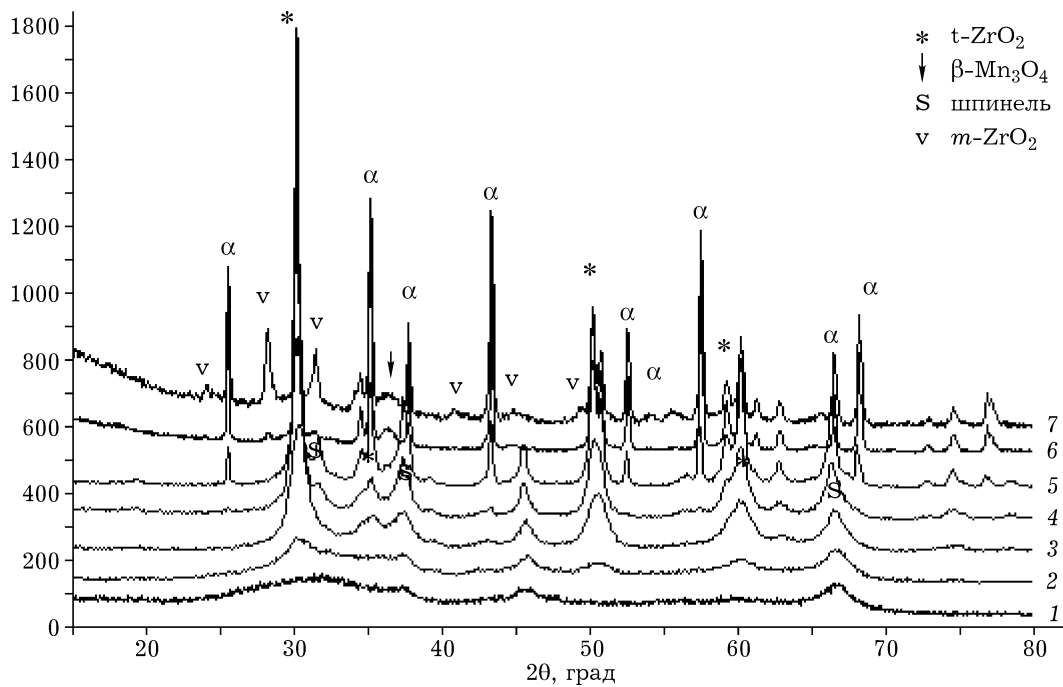


Рис. 2. Рентгенограммы катализаторов 10Mn10Zr80Al, прокаленных при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1000 (5), 1100 (6), 1200 °С (7).

тает; появляются широкие рефлексы тетрагональной фазы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , а пики шпинели  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  исчезают. Исходя из этого можно предположить, что кубическая шпинель, существующая при более низких температурах (800–1000 °С) при дальнейшем повышении температуры расслаивается с образованием фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

На рис. 2 приведены рентгенограммы катализаторов 10Mn10Zr80Al, прокаленных при температурах 600–1000 °С; в табл. 3 – их фазовый состав и структурные характеристики. После прокаливания при 600 °С на дифракционной картине образца 10Mn10Zr80Al наблюдаются широкие пики, соответствующие низкотемпературному оксиду алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Также присутствует широкое гало при 25–35°, возможно, в результате наложения рефлексов от  $\text{ZrO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При увеличении температуры прокаливания до 700 °С на дифрактограмме появляются рефлексы  $\text{ZrO}_2$ , расположенные при 30.3, 50.5, 60.2°, а также рефлексы шпинели  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  при 31.8, 37.4, 45.7°. С повышением температуры прокаливания интенсивность данных пиков возрастает. Как и в случае 10Mn5Zr80Al, параметр решетки  $\text{ZrO}_2$  для образцов

10Mn10Zr80Al, прокаленных при 700–900 °С, меньше по сравнению с таковым для “чистого”  $\text{ZrO}_2$ , что указывает на образование твердого раствора  $\text{Mn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . При 1000 °С параметр решетки  $\text{ZrO}_2^*$  в 10Mn10Zr80Al близок к параметру “чистого”  $\text{ZrO}_2$ , а параметр решетки  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  возрастает с 7.938 (при 700 °С) до 7.965 Å, что свидетельствует о постепенной (с повышением температуры прокаливания) “миграции” ионов марганца из структуры оксида циркония в решетку оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При 900 °С в фазовом составе в следовых количествах идентифицируется корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а при 1000 °С его пики становятся более явными. По всей видимости, появление  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  связано с разложением шпинели  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , которое полностью завершается при 1100 °С.

С увеличением температуры прокаливания фиксируется тетрагональное расщепление  $\text{ZrO}_2$ , сужение пиков и их смещение в ближние углы. При 1100–1200 °С наблюдается моноклинная модификация  $\text{ZrO}_2$ , исчезают рефлексы шпинели, появляется тетрагональная фаза  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

В результате фазовых превращений, происходящих в системе 10Mn10Zr80Al, уже при 1100 °С в ее фазовом составе содержится

ТАБЛИЦА 3

Фазовый состав и структурные характеристики образцов 10Mn10Zr80Al

Образцы	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	ОКР ZrO <sub>2</sub> , Å
10Mn10Zr80Al-600	t-ZrO <sub>2</sub>	–	–
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (шпинель)	–	–
10Mn10Zr80Al-700	t-ZrO <sub>2</sub>	5.059	30
	Шпинель	7.938	–
10Mn10Zr80Al-800	t-ZrO <sub>2</sub>	5.088	75
	Шпинель	7.944	–
10Mn10Zr80Al-900	t-ZrO <sub>2</sub>	5.108	130
	Шпинель	7.965	–
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (следы)	–	–
10Mn10Zr80Al-1000	t-ZrO <sub>2</sub>	5.112	250
	Шпинель	7.965	–
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–
10Mn10Zr80Al-1100	t-ZrO <sub>2</sub>	5.116	650
	m-ZrO <sub>2</sub>	–	–
	β-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	–
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–
10Mn10Zr80Al-1200	t-ZrO <sub>2</sub>	5.116	650
	m-ZrO <sub>2</sub>	–	–
	β-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	–
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

смесь ZrO<sub>2</sub> тетрагональной и моноклинной модификаций (t- и m-ZrO<sub>2</sub>), α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и β-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, при варьировании температуры прокаливания фазовый состав и фазовые переходы для образцов MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отличаются от характерных для двухкомпонентных образцов MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> [10] и MnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Так, если для серии MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> моноклинная модификация ZrO<sub>2</sub> появляется при температуре прокаливания выше 800 °С, то для трехкомпонентной системы эта фаза не фиксируется вплоть до 1100 °С. В работах [7, 12, 13] изучена система ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и показано, что высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эффективно ингибирует рост частиц ZrO<sub>2</sub> и сдерживает переход тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub> в моноклинную. При этом объемная доля тетрагонального ZrO<sub>2</sub> повышается с ростом содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вероятно, и в нашем случае присутствие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стабилизирует тетрагональную модификацию ZrO<sub>2</sub>, предотвращая образование зародышей моноклинной мо-

дификации при термической обработке катализатора. Стабилизирующее действие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляется в большей степени при низком содержании циркония в образце и ослабевает по мере его увеличения. Для серии 10Mn5Zr85Al фаза m-ZrO<sub>2</sub> отсутствует в исследуемой области температур даже при 1200 °С, а в случае 10Mn10Zr80Al моноклинная модификация появляется при 1100 °С. Следовательно, стабилизирующее действие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в больших количествах на структуру ZrO<sub>2</sub>, известное для двойных систем ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеет место и для тройной системы MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В то же время для системы MnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при прокаливании на воздухе не характерно формирование шпинели Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. Как установлено ранее [14, 15], шпинель образуется в результате прокаливания системы MnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 950–1000 °С. Она стабильна в инертной атмосфере, однако разлагается при охлаждении на воздухе на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и β-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Несмотря на это, для образцов MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шпинель Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> фикс-

сируется после прокаливания на воздухе. Считается, что  $\text{ZrO}_2$  стабилизирует низкотемпературные оксиды алюминия и тормозит превращение  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\gamma \rightarrow \alpha$  [8]. Так, в работе [7] показано, что  $\text{ZrO}_2$  в количестве 3–15 мас. % повышает удельную поверхность матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при прокаливании при 1000–1100 °С и смещает температуру перехода в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в область более высоких температур по сравнению с индивидуальным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По мнению авторов, такое стабилизирующее действие обусловлено химической модификацией поверхности частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В нашем случае можно предположить, что присутствие оксида циркония, стабилизирующего структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , способствует образованию шпинели  $\text{Mn-Al}$ . Шпинель  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  входит в фазовый состав образцов при 700–900 °С, ее появление сопряжено с выходом катионов марганца из состава твердого раствора  $\text{Mn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Увеличение параметра решетки  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  при одновременном уменьшении параметра решетки  $\text{ZrO}_2$  с ростом температуры прокаливания позволяет предположить, что катионы марганца, выходящие из структуры  $\text{ZrO}_2$  в ходе распада соответствующего твердого раствора, переходят в структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образуя шпинель  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 1000 °С сопровождается частичным или полным распадом шпинели, о чем свидетельствует появление в фазовом составе образцов корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а при 1100 °С – частиц  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , которые, вероятно, при 1000 °С еще рентгеноаморфны.

#### Каталитические свойства

Результаты каталитических испытаний трехкомпонентных образцов состава 10Mn5Zr85Al и 10Mn10Zr80Al в реакции окисления СО при варьировании температуры прокаливания представлены на рис. 3. Здесь же приведены данные по каталитической активности двухкомпонентной системы 10Mn90Al.

Видно, что для 10Mn90Al зависимость каталитической активности от температуры прокаливания проходит через максимум при 950 °С, что связано с образованием при данной температуре кубической шпинели  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  [11]. При последующем охлаждении на возду-

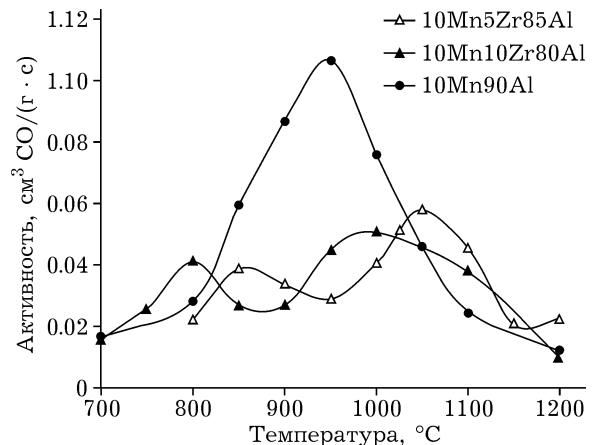


Рис. 3. Зависимость каталитической активности образцов  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры прокаливания.

хе она распадается, образуя агрегаты, состоящие из высокодисперсных частиц дефектного оксида  $\text{Mn}_3\text{O}_{4+\delta}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Распад сопровождается образованием слабосвязанного кислорода на поверхности  $\text{Mn}_3\text{O}_{4+\delta}$ , который определяет активность в реакциях глубокого окисления. При этом, чем больше катионов марганца входит в состав высокотемпературной кубической шпинели  $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ , тем больше образуется  $\text{Mn}_3\text{O}_{4+\delta}$  при охлаждении и тем больше слабосвязанного активного кислорода находится в продуктах распада кубической шпинели.

Добавление циркония в состав  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  существенно изменяет характер зависимости каталитической активности от температуры прокаливания. Для образцов 10Mn5Zr85Al и 10Mn10Zr80Al на кривых фиксируются два максимума при 850, 1050 °С и 800, 1000 °С соответственно. Такой бимодальный вид кривой, по всей видимости, обусловлен наличием контакта каталитически активного компонента – оксида марганца – как с фазой  $\text{ZrO}_2$ , так и с фазой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следует также отметить, что максимальная каталитическая активность бинарной системы  $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  существенно превышает максимумы каталитической активности для  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Сопоставляя результаты каталитических испытаний с данными РФА, можно предположить, что появление первого максимума при 800–850 °С на кривой зависимости каталитической активности от температуры прока-

ливания связано с образованием твердого раствора Mn-Zr либо с присутствием высокодисперсных частиц оксида  $MnO_x$ , формирующихся на поверхности твердого раствора в результате выхода ионов марганца из структуры  $ZrO_2$  при повышении температуры. Известно [16], что системы  $MnO_x-ZrO_2$  очень активны в реакциях окисления углеводородов, где их реакционная способность (подвижность решеточного кислорода) определяется температурой прокаливания и соотношением Mn/Zr. Рабочий диапазон температур для систем  $MnO_x-ZrO_2$  ограничен переходом тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную (800 °С). Оптимальной же считается температура прокаливания, равная 600 °С. Наблюдаемый нами максимум для образцов, прокаленных при более высоких температурах, по всей видимости, обусловлен термостабилизирующим действием  $Al_2O_3$  на структуру  $ZrO_2$ . Сдвиг максимума с 850 до 800 °С при переходе от 10Mn5Zr85Al к 10Mn10Zr80Al можно связать с ослаблением стабилизирующего воздействия вследствие относительного уменьшения содержания  $Al_2O_3$  и увеличения содержания  $ZrO_2$ .

Снижение активности тройных систем при дальнейшем повышении температуры прокаливания, вероятно, связано с распадом твердого раствора, переходом марганца в структуру  $\gamma-Al_2O_3$  и образованием шпинели  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ . Как установлено ранее [11], она уступает по каталитической активности частицам  $\beta-Mn_3O_{4+\delta}$ , образующимся в результате ее распада. Именно распад шпинели с образованием корунда  $\alpha-Al_2O_3$  и высокодисперсных частиц  $\beta-Mn_3O_4$  определяет появление второго максимума при 1000–1050 °С на кривой зависимости каталитической активности образцов  $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$  от температуры прокаливания. Исходя из результатов РФА, его смещение для  $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$  в сторону более высоких температур по сравнению с  $MnO_x-Al_2O_3$  можно объяснить изменениями в структурных трансформациях системы в результате термостабилизирующего действия малого количества циркония на структуру  $\gamma-Al_2O_3$ , что замедляет распад шпинели  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ . Снижение активности при дальнейшем повышении температуры прокаливания, как и в случае  $MnO_x-Al_2O_3$

[11], можно объяснить агломерацией частиц  $\beta-Mn_3O_4$ , что приводит к уменьшению количества реакционноспособного слабосвязанного кислорода.

#### ТПВ- $H_2$

Кривые ТПВ- $H_2$  для образца 10Mn5Zr85Al при изменении температуры прокаливания представлены на рис. 4; результаты количественной оценки кривых ТПВ – в табл. 4. Видно, что образец, прокаленный при 850 °С, имеет сложный профиль восстановления в виде “плато” в широком температурном интервале 130–500 °С с небольшими максимумами при 188, 262, 379 и 458 °С, который, по-видимому, является областью неразделенных пиков. Авторы [17] наблюдали подобный профиль восстановления, состоящий из трех перекрывающихся пиков, для образцов  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$  и  $MnO_x/ZrO_2$  и предположили, что это обусловлено присутствием на поверхности образца нескольких типов частиц  $MnO_x$  с различной дисперсностью, где первый пик соответствует восстановлению высокодисперсных (моноклеарных) частиц, второй – плохо окристаллизованных агрегатов или высокодисперсных частиц в виде 2D-эпитаксиального слоя, а третий – крупных 3D-частиц. Следовательно, в нашем случае на поверхности 10Mn5Zr85Al при 850 °С также присут-

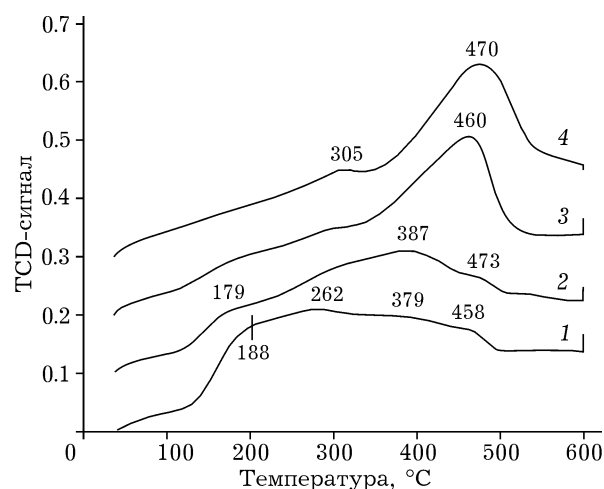


Рис. 4. Кривые ТПВ- $H_2$  для образца 10Mn5Zr85Al при изменении температуры прокаливания, °С: 850 (1), 950 (2), 1050 (3), 1150 (4).



ТАБЛИЦА 4

Результаты ТПВ- $H_2$  образца  $10Mn5Zr85Al$ , прокаленного при различных температурах

$T_{пр}, ^\circ C$	$T, ^\circ C$	Результаты разделения пиков			Суммарное поглощение $H_2$ , ммоль $H_2/g$
		$T, ^\circ C$	Доля пика, отн. %	Количество $H_2$ , ммоль/g	
850	~190–210	188	14±4	0.08	0.54
	281	262	47±3	0.25	
	~375–385	379	39±4	0.21	
	~460	458	–		
	~175–185	179	10±5	0.05	
950	~300–310	298	57±5	0.28	0.49
	387	403	33±7	0.16	
	~475–380	473	–		
1050	~190–200	291	46±1	0.23	0.50
	~295	425	36±3	0.18	
	460	467	18±4	0.09	
1150	314	335	39±3	0.15	0.38
	470	469	61±1	0.23	

ствуют частицы  $MnO_x$  разной дисперсности. По результатам разделения пиков преобладают высокодисперсные частицы. При повышении температуры прокаливания до  $950^\circ C$  сложный вид кривой восстановления сохраняется, однако отмечается более выраженный максимум при  $387^\circ C$ , а доля частиц, восстановление которых протекает при более низкой температуре, уменьшается. Это говорит о том, что на поверхности присутствуют более крупные частицы  $MnO_x$ , чем после прокаливания при  $850^\circ C$ .

На кривой ТПВ- $H_2$  после прокаливания при  $1050^\circ C$  доля водорода, приходящаяся на область неразделенных пиков, уменьшается. Основное поглощение происходит в области  $350–550^\circ C$ , где наблюдается интенсивный пик с максимумом при  $460^\circ C$ , характерный для восстановления крупных частиц  $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ . При повышении температуры прокаливания до  $1150^\circ C$  доля неразделенных пиков продолжает закономерно уменьшаться, а максимум смещается до  $470^\circ C$ . Таким образом, результаты ТПВ- $H_2$  образца  $10Mn5Zr85Al$  свидетельствуют о том, что с повышением температуры прокаливания дисперсность частиц  $MnO_x$  уменьшается.

Согласно данным суммарного поглощения  $H_2$ , при одном и том содержании марганца в образце с ростом температуры прокаливания в интервале  $850–1050^\circ C$  количество водоро-

да, которое должно снижаться вместе с уменьшением степени окисления марганца, практически не изменяется. Вероятно, это связано с тем, что наряду с решеточным кислородом имеется также слабосвязанный кислород, который присутствует на поверхности частиц дефектного оксида  $Mn_3O_{4+\delta}$ , образующихся при распаде шпинели  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ .

## ВЫВОДЫ

1. Добавление оксида циркония (5 и 10 мол. % в расчете на металл) в  $MnO_x-Al_2O_3$  стабилизирует структуру  $\gamma-Al_2O_3$  и сдерживает переход в корунд при повышении температуры прокаливания. В то же время стабилизирующее влияние высокого содержания  $Al_2O_3$  на тетрагональную модификацию  $ZrO_2$ , известное для двойных систем, имеет место и для системы  $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$ .

2. Появление двух максимумов каталитической активности при повышении температуры прокаливания образцов, по-видимому, связано с первоначальным вхождением ионов марганца в  $ZrO_2$  и последующим разложением твердого раствора  $Mn_xZr_{1-x}O_2$  (первый максимум), миграцией ионов марганца в  $\gamma-Al_2O_3$  с образованием алюмомарганцевой шпинели, при разложении которой образуется активный оксид  $Mn_3O_{4+\delta}$  (второй максимум).

3. Модифицирование алюмомарганцевой системы оксидом циркония способствует образованию шпинели  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ , чего не наблюдается для системы  $MnO_x-Al_2O_3$  при прокаливании на воздухе до 950 °С.

4. Взаимное влияние  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  в системе  $MnO_x-ZrO_2-Al_2O_3$  приводит к смещению максимумов каталитической активности в высокотемпературную область относительно двойных систем  $MnO_x-ZrO_2$  и  $MnO_x-Al_2O_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-03203а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lahousse C., Bernier A., Delmon B., Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X. // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 214–225.
- Cellier C., Ruauux V., Lahousse C., Grange P., Gaigneaux E. M. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 117. P. 350–355.
- Tsyurulnikov P. G., Kovalenko O. N., Gogin L. L., Starostina T. G., Noskov A. S., Kalinkin A. V., Kryukova G. N., Tsybulja S. V., Kudrja E. N., Bubno A. V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. Vol. 167. P. 31–37.
- Kapteijn F., Vanlangeveld 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.
- Imamura S., Shono M., Okamoto N., Hamada A., Ishida S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. Vol. 142. P. 279–288.
- Цырульников П. Г., Сальников В. А., Дроздов В. А., Стукен С. А., Бубнов А. В., Григоров Е. И., Калинин А. В., Зайковский В. И. // *Кинетика и катализ.* 1991. Т. 32. С. 439–446.
- Nair P., Nair J., Doesburg E. B. M., Van Ommen J. G., Ross J. R. H., Burggraaf A. J., Oosawa Y., Mizukami F. // *J. Porous Materials.* 1999. Vol. 6. P. 69–76.
- Королев П. В., Князев А. В., Гаврилов И. Р., Гаврилов М. Р., Королев А. В. // *Физика тв. тела.* 2012. Т. 54, № 2. С. 252–257.
- Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Соловьева Л. П. // *Журн. структ. химии.* 1996. Т. 37, № 7. С. 379–385.
- Bulavchenko O. A., Vinokurov Z. S., Afonassenko T. N., Tsyurul'nikov P. G., Tsybulya S. V., Saraev A. A., Kaichev V. V. // *Dalton Transactions.* 2015. Vol. 44. P. 15499–15507.
- Bulavchenko O. A., Afonassenko T. N., Tsyurul'nikov P. G., Tsybulya S. V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. Vol. 459. P. 73–80.
- Rao P., Iwasa M., Wu J., Ye J., Wang Y. // *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 923–926.
- Nouri E., Shahmiri M., Rezaie H. R., Talayian F. // *Int. J. Ind. Chem.* 2012. Vol. 3, No 1. P. 17–24.
- Булавченко О. А., Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Афонасенко Т. Н., Цырульников П. Г. // *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 49, № 3. С. 497–501.
- Булавченко О. А., Цыбуля С. В., Цырульников П. Г., Афонасенко Т. Н., Черепанова С. В., Герасимов Е. Ю. // *Журн. структ. химии.* 2010. Т. 51, № 3. С. 518–524.
- Choudhary V. R., Uphade B. S., Pataskar S. G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. Vol. 227. P. 29–41.
- Trawczynski J., Bielak B., Misrta W. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2005. Vol. 55. P. 277–285.