

УДК 544.478.01, 544.476.2

DOI: 10.15372/KhUR20170104

## Влияние фазовых превращений носителя на термостабильность катализаторов на основе $\gamma$ - и $\delta$ -фаз оксида алюминия с низким содержанием палладия

Р. М. КЕНЖИН<sup>1</sup>, А. А. ВЕДЯГИН<sup>1,2</sup>, А. М. ВОЛОДИН<sup>1</sup>, В. О. СТОЯНОВСКИЙ<sup>1</sup>, Е. М. СЛАВИНСКАЯ<sup>1</sup>, П. Е. ПЛЮСНИН<sup>3</sup>, Ю. В. ШУБИН<sup>3</sup>, И. В. МИШАКОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: romankenzhin@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>3</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

### Аннотация

Проведен сравнительный анализ активности и стабильности низкопроцентных палладиевых катализаторов в условиях трехмаршрутного катализа (окисления СО, углеводов, а также восстановления оксидов азота). В качестве носителей использованы гамма- и дельта-фазы оксида алюминия. Методом пропитки по влагоемкости приготовлены катализаторы, содержащие 0.12 % Pd на носителях  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные образцы изучены комплексом физико-химических методов. Метод форсированного термостарения использован для оценки стабильности катализаторов к процессам дезактивации активного компонента Pd. Реакция гидрогенолиза этана позволила оценить степень дисперсности активного компонента. Высокочувствительные методы ЭПР спиновых зондов и ЭСДО использованы для изучения состояния нанесенного палладия. Проведено тестирование каталитической активности образцов в условиях трехмаршрутного катализа. Показано, что фазовые превращения носителя оксида алюминия не оказывают значительного влияния на термостабильность образцов в ходе каталитических реакций.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, палладий, дезактивация, фазовые превращения, стабильность

### ВВЕДЕНИЕ

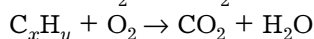
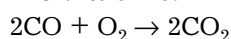
Нормирование автомобильных выхлопов с каждым днем ужесточается. Это обуславливает развитие более эффективных и стойких каталитических систем, которые могут быть устойчивыми в условиях эксплуатации в каталитическом конвертере во время его нормального функционирования. Трехмаршрутные катализаторы широко используются для одновременного снижения выбросов углеводов, СО и оксидов азота из автомобилей с бензиновыми двигателями [1–3]. Обычно

трехмаршрутный катализатор состоит из монолитного блока с большим количеством параллельных каналов, покрытых пористым материалом [1]. Как правило, этот материал основан на комбинации Pt и/или Pd и Rh, оксидов алюминия и церия, совместно с различными стабилизаторами, промоторами и модификаторами [2]. Коммерческие катализаторы могут включать один или несколько этих элементов, однако все они содержат благородный металл и оксиды алюминия и церия в различных пропорциях. Именно на частицах благородных металлов, распределенных

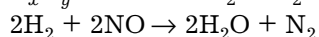
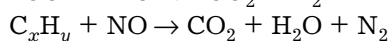
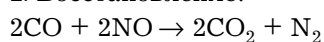
во вторичном покрытии, протекают каталитические реакции.

Согласно данным [4], основные химические реакции, протекающие в ходе каталитической нейтрализации автомобильного выхлопа, выглядят следующим образом:

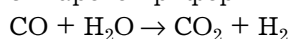
1. Окисление:



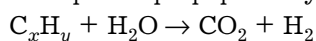
2. Восстановление:



3. Паровой риформинг CO:



4. Паровой риформинг углеводов:



где  $\text{C}_x\text{H}_y$  – углеводород.

С другой стороны, палладийсодержащие системы хорошо известны как высокоактивные катализаторы для широкого круга гетерогенных реакций, начиная с тонкого химического синтеза и заканчивая реакциями частичного или полного окисления. Идея использования палладия в качестве единственного активного компонента трехмаршрутного катализатора привлекает особое внимание в силу экономических причин (высокая стоимость и дефицит Rh) и доступности чистых топлив. Несмотря на ограниченную активность в восстановлении  $\text{NO}_x$ , этот металл высокоактивен в окислении CO и углеводов [3]. Следует отметить, что активность трехмаршрутных катализаторов очень существенно снижается, как только соотношение воздух – топливо даже незначительно отличается от оптимального [5].

По эффективности современные трехмаршрутные катализаторы несопоставимы со своими предшественниками, используемыми три с половиной десятилетия назад [2]. Катализатор теперь размещают на коллекторе выхлопных газов, что обеспечивает его быстрый нагрев при старте автомобиля и тем самым уменьшает расход благородного металла. Эффективность работы катализатора контролируется бортовой диагностической системой при помощи двух кислородных датчиков (один размещается перед, другой – за катализатором) и компьютерного алгоритма, который периодически изменяет содержание

кислорода в выхлопе и таким образом регулирует уровень емкости катализатора по кислороду. Дальнейшие разработки в направлении усовершенствования трехмаршрутных катализаторов будут связаны со снижением загрузки активного компонента, а также с повышением термической стабильности используемых носителей.

Данная работа посвящена сравнительному анализу активности и стабильности низкопроцентных палладиевых катализаторов. В качестве носителей использованы гамма- и дельта-фазы оксида алюминия.

#### **ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И РОЛЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НОСИТЕЛЯ**

Деактивация катализатора, выражающаяся в существенном снижении скорости реакции, обусловлена химическими, термическими, физическими и механическими процессами [6].

Химическая деактивация вызвана сильной хемосорбцией определенных ядов на поверхности катализатора. Для автомобильных катализаторов вещества, содержащиеся в смазочных маслах и топливе (P, Pb, Zn, S), – это яды. Степень химической деактивации пропорциональна количеству прошедшего выхлопного газа. Область поперечного сечения катализатора с высокой объемной скоростью потока наиболее подвержена химической деактивации, поэтому равномерное распределение скорости обеспечит равномерную химическую деактивацию и, следовательно, максимальное время жизни катализатора.

Термическая деактивация происходит в результате нескольких различных процессов в температурной области 800–900 °C или даже при более низких температурах, в зависимости от используемого материала. При этом в результате роста кристаллов, схлопывания пористой структуры и химических трансформаций каталитических и некаталитических фаз удельная поверхность уменьшается [7]. Первые два процесса относят к спеканию [8], а последний – к высокотемпературным твердофазным превращениям.

Спекание сопровождается потерей удельной поверхности катализатора в результате

роста кристаллов, как носителя, так и активного компонента. В случае нанесенных металлических катализаторов уменьшение активной удельной поверхности связано с агломерацией и срастанием маленьких металлических кристаллитов в большие [9]. Для процесса спекания предложены две различные модели: миграция атомов и миграция кристаллитов. В первом случае атомы металла мигрируют от одного кристаллита к другому по поверхности или через газовую фазу, уменьшая размеры одних частиц и увеличивая другие. По второму варианту кристаллиты мигрируют по поверхности, сталкиваются и срастаются.

Скорость спекания обычно описывают следующим уравнением [9]:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{S}{S_0} \right) = -k_s \left( \frac{S}{S_0} - \frac{S_{\text{eq}}}{S_0} \right)^n$$

где  $S$ ,  $S_0$  и  $S_{\text{eq}}$  – текущая, начальная и равновесная удельная поверхность соответственно,  $\text{м}^2$ ;  $k_s$  – константа скорости старения,  $\text{с}^{-1}$ ;  $n$  – порядок старения (обычно  $n = 2$ ).

Как отмечалось ранее, в процессе спекания нанесенных металлических катализаторов задействованы сложные физические и химические явления, что затрудняет понимание механистических аспектов этого процесса [9]. Экспериментальные наблюдения показали, что спекание сильно зависит от температуры и от окружающей газовой атмосферы. Скорость спекания возрастает экспоненциально с температурой. Так, например, спекание благородных металлов становится значительным при температурах выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . В бензиновых двигателях температура катализатора может превышать  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Механизм спекания маленьких металлических частиц предполагает поверхностную диффузию или, при высоких температурах, мобильность больших агломератов. Так называемые температуры Хаттига и Таммана указывают на температуру, при которой начинается спекание [10].

Температура, при которой твердая фаза становится мобильной, зависит от нескольких факторов, таких как текстура, размер и морфология. Процессы спекания при высоких температурах также зависят от атмосферы. Нанесенные металлические катализаторы спекаются относительно быстро в окислительной атмосфере и более медленно – в восстано-

вительной или инертной атмосферах. Спекание также может ускоряться в присутствии паров воды. Помимо температуры, атмосферы и времени, скорость спекания зависит от содержания благородных металлов и состава вторичного покрытия. Присутствие специальных добавок, как известно, снижает спекание. Оксиды бария, церия, лантана и циркония улучшают стабильность  $\gamma$ -оксида алюминия по отношению к спеканию в случае высокой концентрации воды в выхлопном газе.

Твердофазные превращения представляют собой экстремальную форму спекания, которая реализуется при очень высоких температурах и приводит к трансформации одной кристаллической фазы в другую. Фазовые трансформации обычно происходят в объеме вторичного покрытия. Например, оксид алюминия имеет много фаз: от пористого  $\gamma$ -оксида до непористого  $\alpha$ -оксида – наиболее стабильной фазы [11–13]. В результате воздействия температуры носитель претерпевает фазовые превращения: из тетрагональных  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз в моноклинную  $\theta$  и далее в  $\alpha$ -фазу. При этом существенно снижается удельная поверхность и изменяются свойства поверхности. Реализация механизма зародышеобразования/роста приводит к увеличению размера кристаллитов от  $20\text{ (}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}$  до  $150\text{ нм (}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}$  [14]. Следует отметить, что, поскольку фазовый переход происходит поэтапно, то в определенный момент времени гомогенность системы нарушается, появляются зародыши новой фазы и, как следствие, – локальные деформации.

Использованные в данной работе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  приготовлены прокаливанием коммерческого гидроксида алюминия  $\text{Al(OH)}_3$  (Condea Chemie GmbH, Германия). Термическую обработку проводили в течение  $6\text{ ч}$  при  $720$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. По данным рентгенофазового анализа, носитель, прокаленный при  $720\text{ }^\circ\text{C}$ , содержит чистую  $\gamma$ -фазу. Носитель после обработки при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  состоит из  $\delta$ -фазы с незначительным количеством  $\alpha$ - и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  фаз (менее  $1\%$ ). Наличие этих фаз также подтверждено методом фотолюминесцентной спектроскопии. Таким образом, выбор носителей обусловлен тем, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  представляет собой фазово-однородную систему с развитой поверхностью ( $182\text{ м}^2/\text{г}$ ), спо-

собную претерпевать фазовые трансформации в реакционных условиях. В случае  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  удельная поверхность существенно ниже ( $110 \text{ м}^2/\text{г}$ ), система имеет фазовые неоднородности, но при этом возможные фазовые переходы уже завершены.

Образцы катализаторов, содержащие палладий, приготовлены пропиткой носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) по влагоемкости. В качестве предшественника активного компонента использовали раствор  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . Концентрация палладия на носителе составила 0.12 мас. %. После пропитки раствором активного компонента носители сушили при  $105^\circ\text{C}$  в течение 12 ч и прокаливали 1 ч при  $400^\circ\text{C}$  на воздухе.

#### **ВЫБОР ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ**

В гетерогенном катализе промежуточные химические взаимодействия реагентов с катализатором осуществляются на его поверхности, поэтому для понимания механизмов каталитических реакций необходима информация об активных центрах поверхности. Концентрация активных центров во многих случаях может быть незначительной, и ЭПР-спектроскопия – один из немногих физико-химических методов, позволяющих надежно работать с такими концентрациями. С его помощью можно получать информацию о строении и свойствах парамагнитных комплексов на поверхности и определять их концентрацию. В то же время активные центры катализаторов, как правило, не обладают собственным парамагнетизмом и поэтому непосредственно не наблюдаются методом ЭПР. Для их изучения используют метод спиновых зондов, который предполагает превращение изначально непарамагнитных поверхностных центров в парамагнитные за счет их селективного взаимодействия со специально подобранными молекулами-зондами.

В наших предыдущих работах [15–17] показано, что собственные донорные центры на поверхности носителя играют важную роль в стабилизации атомарно-диспергированных ионных форм Pd. Термин “донорные центры” применительно к поверхности оксидных ка-

тализаторов введен в 1960-х годах для описания центров, способных к восстановлению адсорбированных на них молекул за счет переноса одного электрона (или Single Electron Transfer, SET). Адсорбция акцепторных молекул на таких центрах обычно приводит к их восстановлению до анион-радикалов. Структура донорных центров до сих пор неизвестна, однако можно предположить, что они тесно связаны с основными центрами поверхности оксидов и наличием координационно-ненасыщенных анионов кислорода.

Оказалось, что именно атомарно-диспергированные формы палладия, стабилизированные на донорных центрах, обладают наибольшей активностью в реакции окисления CO [15–17]. Концентрация таких центров на поверхности оксида алюминия невелика (менее 1 % монослоя), поэтому эффекты нанесения палладия наиболее ярко проявлялись при его небольших (до 0.5 мас. %) концентрациях. Используя данный подход, мы провели сравнительный анализ двух образцов – 0.12 % Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 0.12 % Pd/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  с относительно небольшим содержанием палладия. Концентрация нанесенного палладия подтверждена методами атомно-адсорбционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Для определения концентрации электронодонорных центров на поверхности исследуемых систем использовали анион-радикалы, образующиеся в результате адсорбции акцепторных молекул 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) ( $E_a = 2.6 \text{ эВ}$ ). В работе использовали раствор ТНБ в толуоле с концентрацией 0.02 моль/л. Перед адсорбцией ТНБ образцы предварительно прокаливали при  $170^\circ\text{C}$  в течение 10 ч для удаления с поверхности воды. Адсорбцию ТНБ проводили сразу после быстрого охлаждения ампулы до комнатной температуры.

В работе использовали ЭПР-спектрометр ERS-221 (производство ГДР), работающий в X-диапазоне ( $\nu = 9.3 \text{ ГГц}$ ). Мощность микроволнового излучения в резонаторе – до 200 мВт; ослабление мощности излучения – до 60 дБ. Чувствительность спектрометра при постоянной времени  $\tau = 1 \text{ с}$  составляла  $3 \cdot 10^{10}$  спин/Гц. Частоту СВЧ-излучения и магнитное поле измеряли с помощью частотомера ЧЗ-64 и магнетометра MJ-100R (Radiopan). Управление спектрометром и анализ получен-

ных результатов осуществлялся с использованием IBM-совместимого компьютера и пакета компьютерных программ EPR-CAD, разработанных в лаборатории.

Концентрацию парамагнитных частиц определяли двойным численным интегрированием. Для калибровки использовали стандарт ДФПГ ( $8.3 \cdot 10^{16}$  спинов) и растворы стабильных нитроксильных радикалов ТЕМПОН заданной концентрации. “Жесткая” фиксация образца в полости резонатора позволила уменьшить ошибки в определении относительных концентраций парамагнитных частиц. Ошибка при определении абсолютных концентраций в большинстве наших экспериментов не превышала 20 %.

На рис. 1 приведены типичные спектры анион-радикалов ТНБ на поверхности образцов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также на соответствующих носителях. Видно, что нанесение палладия на оксид алюминия сопровождается увеличением концентрации анион-радикалов ТНБ. Кроме того, в случае образцов с нанесенным палладием наблюдали также изменение формы сигнала. Все это свидетельствует в пользу того, что нанесенный палладий, вероятно, стабилизируется на донорных центрах и модифицирует их. При этом видно, что концентрации радикалов для образцов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не сильно различаются.

Один из факторов, влияющих на активность нанесенных катализаторов, – это размер час-

тиц активного компонента. Метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой и видимой областях обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать состояние нанесенного палладия, находящегося в виде изолированных ионов Pd<sup>2+</sup> и частиц PdO.

Электронный спектр нанесенного палладия в виде изолированных комплексов Pd<sup>2+</sup> в кислородном окружении состоит из симметричной полосы при  $\sim 22\,200\text{ см}^{-1}$  ( $\sim 450\text{ нм}$ ), отвечающей спин-разрешенному  $d-d$  переходу и полосы переноса заряда лиганд – металл O<sup>2-</sup> → Pd<sup>2+</sup> при 250 нм [18, 19]. Интенсивность полосы поглощения  $d-d$  перехода пропорциональна концентрации палладия.

Образование частиц PdO приводит к трансформации полосы  $d-d$  перехода в край полосы поглощения с характерным значением ширины запрещенной зоны  $E_g \sim 2.35\text{ эВ}$ . При увеличении среднего размера частиц наблюдается сдвиг края собственного поглощения в спектрах ЭСДО в область больших длин волн. Ширина запрещенной зоны для массивного PdO составляет 0.8–1.5 эВ [20]. Характерный диапазон размеров частиц PdO, для которых величина  $E_g$  изменяется достаточно быстро, варьирует от 1 до 20 нм, благодаря чему метод ЭСДО можно использовать как экспресс-методику оценки среднего размера частиц активного компонента палладиевых катализаторов [21, 22].

Спектры UV-vis диффузного отражения регистрировали в диапазоне длин волн от 200 и 850 нм на спектрофотометре UV-VIS 2501 PC (Shimadzu) с помощью приставки IRS-250A. В качестве образцов сравнения использовали соответствующие носители после термобработки в идентичных с катализаторами условиях. Измеренные спектры UV-vis преобразованы в функцию Кубелки–Мунка  $F(R)$  согласно соотношению

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R$$

где  $R$  – экспериментально измеренный коэффициент отражения образца. Исследуемые образцы предварительно прокаливали на воздухе при температуре 600 °С в течение 6 ч. Для оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$  по спектрам поглощения использовали метод Тауца (Tauc plot) для случая прямых разрешенных переходов. Значения  $E_g$  получали экстра-

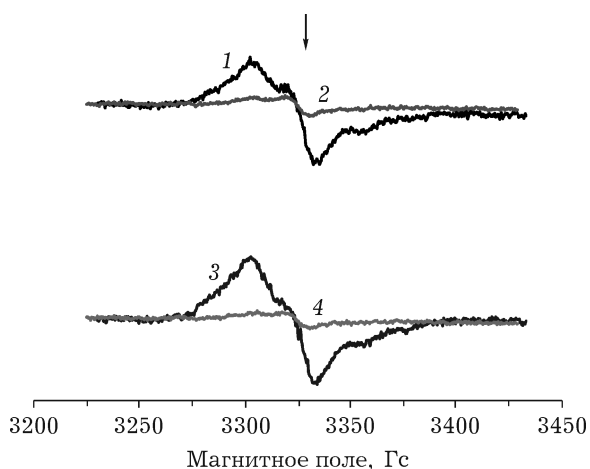


Рис. 1. Спектры ЭПР анион-радикалов ТНБ на поверхности различных образцов: 1 – 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 –  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

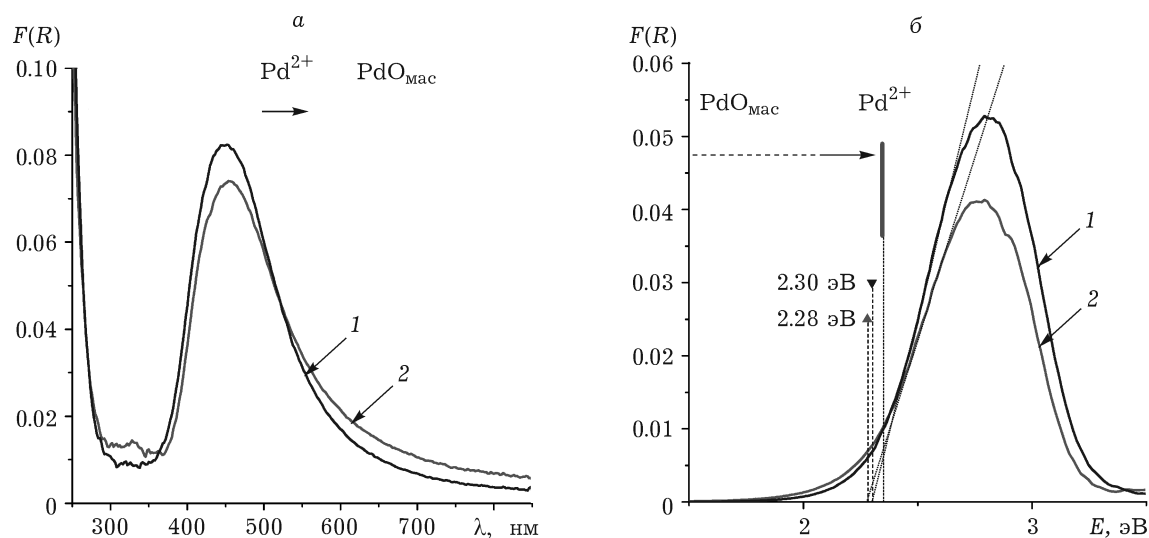
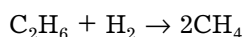


Рис. 2. Спектры ЭСДО образцов Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и спектры края поглощения в координатах Тауца (б): 1 – Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

поляцией линейного участка спектра вблизи низкочастотного края фундаментальной полосы поглощения до пересечения с осью абсцисс, построенного в координатах  $[F(R_g)h\lambda]^2$  и  $h\lambda$ .

На рис. 2 представлены спектры ЭСДО образцов Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также спектры края поглощения в координатах Тауца. Видно, что в исходном состоянии палладий находится в виде изолированных форм Pd<sup>2+</sup> и частиц PdO малого размера с близкими значениями  $E_g \sim 2.26\text{--}2.3$  эВ. При этом для Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерны несколько меньшие средние размеры частиц PdO ( $E_g \sim (2.3 \pm 0.01)$  эВ) по сравнению с образцами на Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_g \sim (2.26 \pm 0.015)$  эВ). Таким образом, состояние нанесенного палладия для данных двух образцов схоже.

Еще один метод детектирования концентрации благородных металлов на поверхности оксидных носителей – тестовая реакция гидронолиза этана. Это альтернатива методу определения дисперсности по хемосорбции СО, однако этот метод имеет ряд преимуществ. В его основе лежит гидронолиз этана:



Реакция протекает только на металлах и чувствительна к их незначительным количествам. Она примечательна тем, что протекает на каждом конкретном металле в определенном температурном интервале [3, 23]. Так, например, для никеля это 430 °С, для кобальта 280–360 °С, для рутения 130–180 °С и т. д.

Это позволяет селективно определять дисперсность одних металлов в присутствии других.

Все измерения проводили на автоматизированной экспериментальной установке. Сверхточные потоки для каждого из компонентов реакционной смеси достигаются при помощи электронных регуляторов, что позволяет варьировать состав смеси по заданному алгоритму и при необходимости полностью исключать один или несколько компонентов. Газовые потоки поступают в обогреваемый блок смешения, который также выполняет функцию предварительного нагревателя. Далее реакционная смесь направляется в кварцевый реактор, в котором закреплена навеска исследуемого образца. Температура в блоке смешения и реакторе задается при помощи терморегуляторов, также подключенных к компьютеру. Аналитическая часть установки состоит из хроматографа “Кристалл 2000М” и двух пневматических крановдозаторов, при помощи которых проба реакционного потока вводится в хроматограф для анализа.

Процедура испытания достаточно проста и выглядит следующим образом. Свежезагруженный образец (фракция порядка 0.25–0.5 мм, загрузка 100 мг) предварительно восстанавливают в потоке H<sub>2</sub> при температуре от 500 °С. Для оценки соотношения восстановленных и окисленных форм металла в исходном образце эксперимент проводят дважды,

причем один раз без предварительного восстановления в водороде. Затем реактор охлаждают в потоке водорода до температуры реакции (200 °С). Далее поток гелия смешивается с водородом и смесь  $H_2/He$  пропускают через реактор в течение некоторого времени, пока система не достигнет стационарного состояния. После этого в поток добавляют этан и пропускают его в течение 3 мин. Затем подачу углеводорода прекращают, предварительно отобрав пробу на хроматографический анализ. В течение 10 мин, пока идет анализ, через образец продувается смесь водорода и гелия, что приводит поверхность катализатора в исходное состояние. Процедуру повторяют 5 раз. После этого температуру реактора повышают и проводят повторный цикл кинетических измерений.

Ошибка в определении величины конверсии в большинстве случаев не превышала 5 % от абсолютной величины. Для обработки полученных данных выбирают экспериментальные точки, для которых степень превращения этана в метан не превышает 10 %. Скорость гидрогенолиза  $r$  (на 1 г) определяют по формуле  $r = (F/W)X$

где  $F$  – скорость подачи этана в реактор, моль/ч;  $W$  – масса металла в навеске образца, г;  $X$  – степень превращения этана, доли ед.

На рис. 3 представлены температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для катализаторов 0.12 % Pd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  и 0.12 % Pd/ $\delta$ - $Al_2O_3$  в случае эксперимента без предварительного восстано-

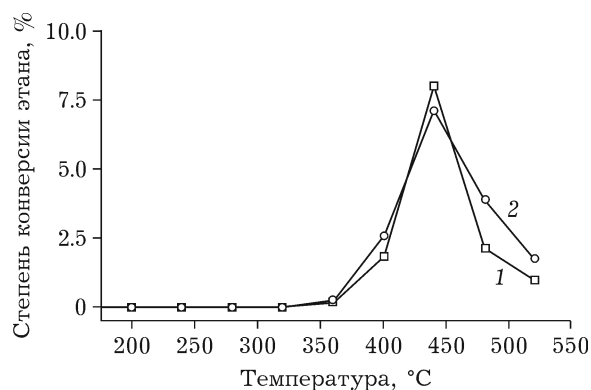


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии этана в метан для катализаторов 0.12 % Pd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (1) и 0.12 % Pd/ $\delta$ - $Al_2O_3$  (2).

ния в водороде. Видно, что максимальная степень конверсии этана при температуре 450 °С для катализатора на основе  $\delta$ - $Al_2O_3$  на 0.8 % меньше, чем для  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , однако в целом кривые схожи. Начальные скорости реакции для обоих образцов близки, поэтому можно полагать, что по степени дисперсности нанесенного палладия образцы на основе  $\gamma$ - и  $\delta$ -оксида различаются незначительно.

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГАММА- И ДЕЛЬТА-ФАЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Тестирование каталитической активности образцов в условиях трехмаршрутного катализа (окисление CO и углеводородов, восстановление  $NO_x$ ) проводили на установке проточного типа с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS-200 в качестве аналитической ячейки. Каждый образец подвергали четырем циклам нагрева–охлаждения. Для первых трех циклов соотношение воздух/топливо  $\lambda = 1.003$ , для четвертого – 0.95. В каждом цикле температуру реактора повышали от 100 до 500 °С со скоростью 10 °С/мин. Объемная скорость реакционного потока составляла 240 000 ч<sup>-1</sup> при загрузке катализатора 0.250 см<sup>3</sup>. Состав реакционной смеси, об. %: CO 0.30, O<sub>2</sub> 0.31, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 0.035, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0.015, NO 0.15, H<sub>2</sub>O 10.0, остальное – гелий. Стабильность образцов исследовали на установке проточного типа в условиях форсированного термостарения [16, 17]. Реакционный поток, состоящий из 0.15 об. % CO, 14.0 об. % O<sub>2</sub> и азота (остальное), подавали в реактор со скоростью 334 мл/мин. Каждый образец подвергали семи циклам нагрева–охлаждения, варьируя конечную температуру цикла (320 °С для первых двух циклов, 600 °С для последующих двух циклов и 800 °С для последних трех циклов). Скорость подъема температуры во всех случаях составляла 10 °С/мин. Изменение концентрации CO определяли при помощи газового анализатора ULTRAMAT 6 фирмы Siemens.

На рис. 4 представлены результаты тестирования палладиевых катализаторов на основе  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз оксидов алюминия в условиях трехмаршрутного катализа, а именно, в реакциях окисления CO, углеводородов, а также восстановления оксида азота. Видно, что

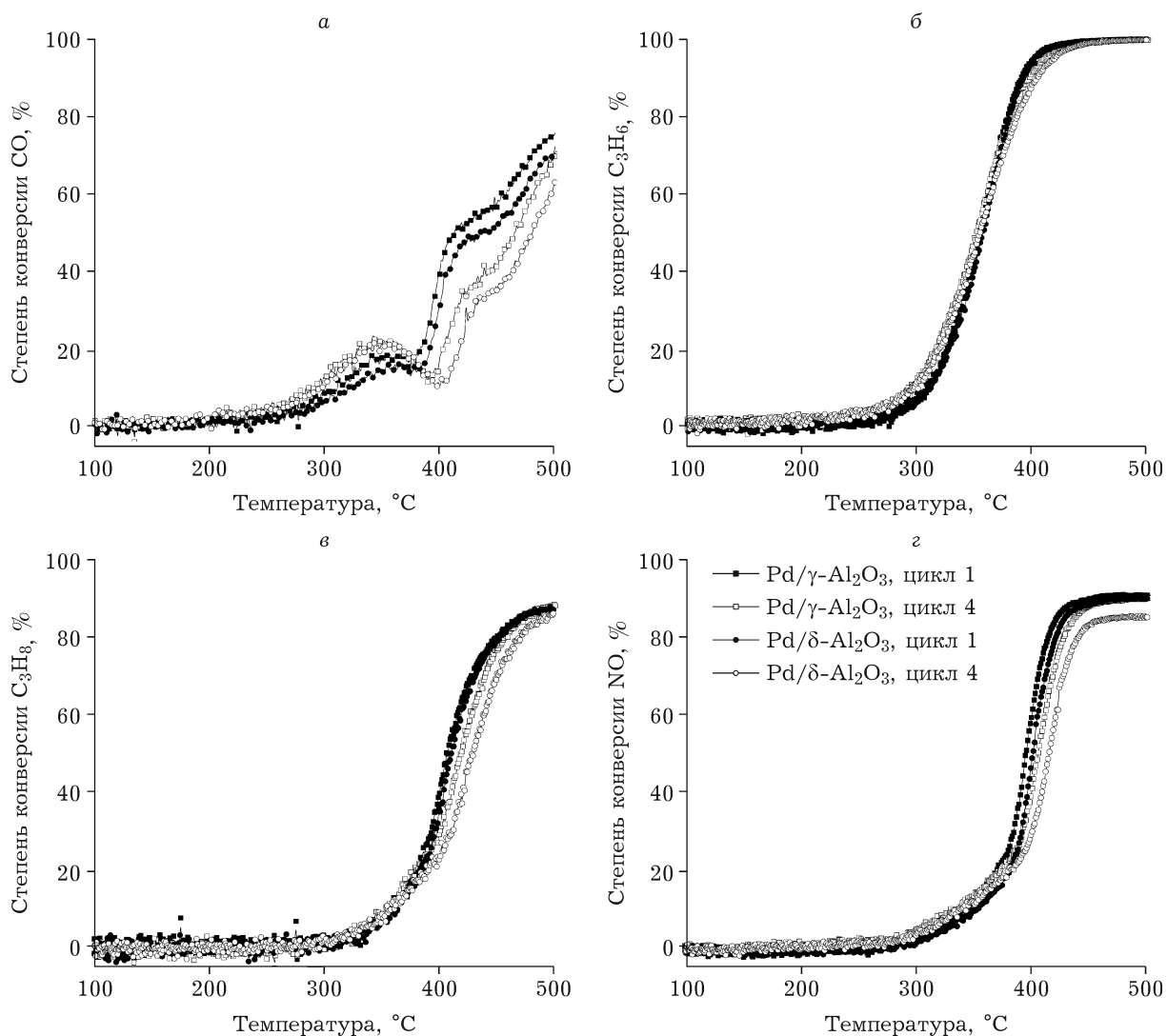


Рис. 4. Температурные зависимости степени конверсии CO (а),  $C_3H_6$  (б),  $C_3H_8$  (в) и NO (г) первого ( $\lambda = 1.003$ ) и четвертого ( $\lambda = 0.95$ ) циклов для катализаторов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al $_2$ O $_3$ .

кривые зажигания для системы 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  практически для всех реакций на 2–5 °C смещены в область более низких температур по сравнению с таковыми для 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al $_2$ O $_3$ . Однако, как и в случае реакции гидрирования этана, это отличие незначительно. Кроме того, хорошо видно, что от цикла к циклу кривые смещаются вправо, в область более высоких температур, что свидетельствует о дезактивации катализаторов. Таким образом, можно полагать, что начальное фазовое состояние носителя слабо влияет на процесс дезактивации катализаторов. Эти данные подтверждаются результатами тестирования катализаторов методом форсированно-

го термостарения, который позволяет сравнивать относительную устойчивость палладиевых катализаторов к процессам дезактивации активного компонента.

На рис. 5 представлены данные, полученные методом форсированного термостарения, для катализаторов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al $_2$ O $_3$ . Видно, что образцы не сильно отличаются друг от друга. При протекании следующих циклов кривые окисления сдвигаются вправо, в область более высоких температур. Катализаторы дезактивируются, однако в обоих случаях поведение образцов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al $_2$ O $_3$  носит схожий характер. Таким образом, фазовые



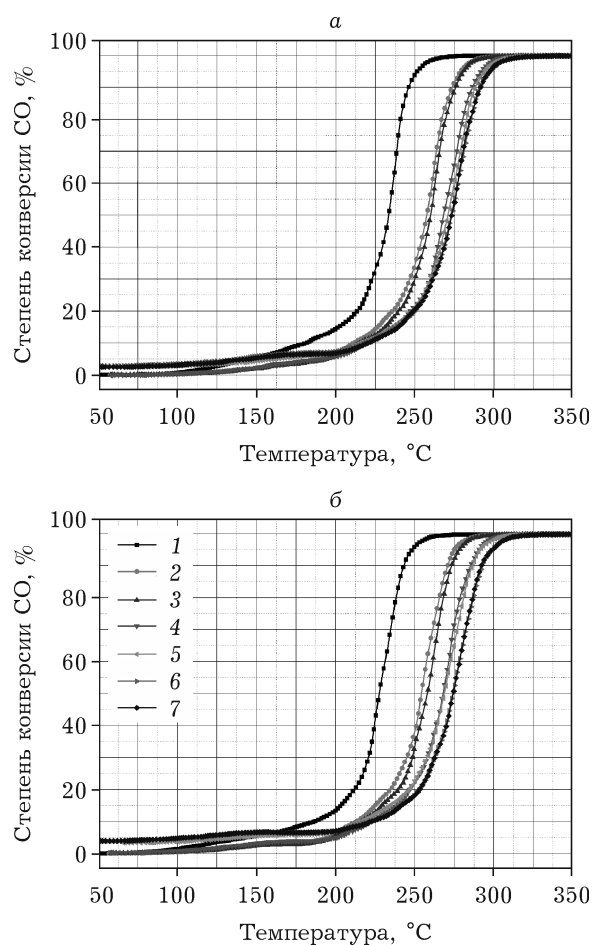


Рис. 5. Температурные зависимости степени конверсии СО в режиме форсированного термостарения для катализаторов 0.12 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и 0.12 % Pd/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

превращения носителя вносят несущественный вклад в процессы дезактивации катализаторов, основная их причина – поверхностная миграция и спекание частиц палладия.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что фазовые переходы оксида алюминия не вносят значительного вклада в процессы дезактивации катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях трехмаршрутного катализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00359 мол\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Santos H., Costa M. // *AIChE J.* 2011. Vol. 57(1). P. 218–226.
- 2 Twigg M. V. // *Catal. Today.* 2011. Vol. 163. P. 33–41.
- 3 Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A., Noskov A. S. // *Appl. Catal., B.* 2011. Vol. 103. P. 397–403.
- 4 Wang Q. // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 189. P. 150–157.
- 5 *Materials Outlook for Energy and Environment, New Material Science of the 21<sup>st</sup> Century Toward the Solution of Energy and Environmental Issues.* 2008. NIMS. Электронный ресурс: [http://www.nims.go.jp/eng/publicity/publication/vk3rak0000006o26-att/m\\_outlook2008.pdf](http://www.nims.go.jp/eng/publicity/publication/vk3rak0000006o26-att/m_outlook2008.pdf)
- 6 Shim W. G., Jung S. C., Seo S. C., Kim S. C. // *Catal. Today.* 2011. Vol. 164. P. 500–506.
- 7 Fernandes D. M. // *Catal. Today.* 2008. Vol. 133–135. P. 574–581.
- 8 Zhao B., Yang C., Li G., Zhou R. // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 494. P. 340–346.
- 9 Shinjoh H., Hatanaka M., Nagai Y., Tanabe T., Takahashi N., Yoshida T., Miake Y. // *Top. Catal.* 2009. Vol. 52. P. 1967–1971.
- 10 Winkler A., Ferri D., Hauert R. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 155. P. 140–146.
- 11 Shackelford J. F., Doremus R. H. // *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing.* Springer Science+Business Media. New York. 2008.
- 12 Loong C. K., Richardson Jr. J. W., Ozawa M. // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 250. P. 356–359.
- 13 Tijburg I. M., De Bruin H., Elberse P. A., Geus J. W. // *J. Mater. Sci.* 1991. Vol. 26. P. 5945–5949.
- 14 Bowen P., Carry C. // *Powder Technol.* 2002. Vol. 128. P. 248–255.
- 15 Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A., Noskov A. S. // *Appl. Catal. B.* 2011. Vol. 103. P. 397–403.
- 16 Vedyagin A. A., Gavrilov M. S., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Shubin Y. V. // *Top. Catal.* 2013. Vol. 56. P. 1008–1014.
- 17 Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Yu. V. // *Catal. Today.* 2014. Vol. 238. P. 80–86.
- 18 Gaspar A. B., Dieguez L. C. // *Appl. Catal. A.* 2000. Vol. 201. P. 241–251.
- 19 Tessier D., Rakai A., Bozon-Verduraz F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1992. Vol. 88. P. 741–749.
- 20 Okamoto H. and Aso T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 6. P. 779.
- 21 Weber R., Pfefferle L., Luybovsky M., Bozon-Verduraz F. // *Proc. Annual AIChE Meeting.* 1996.
- 22 Ciuparu D., Bensalem A., Pfefferle L. // *Appl. Catal. B.* 2000. Vol. 26. P. 241–255.
- 23 Sinfelt J. H., Yates D. J. C. // *J. Catal.* 1967. Vol. 8. P. 82–90.

