

УДК 544.478.01, 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20180616

## Влияние метода введения палладия в гранулы $Al_2O_3$ на свойства и активность катализаторов в реакции глубокого окисления метана

Н. В. ШИКИНА<sup>1,2</sup>, Н. А. РУДИНА<sup>2</sup>, А. И. БОРОНИН<sup>2</sup>, С. А. ЯШНИК<sup>2</sup>, А. А. МОРОЗ<sup>1</sup>, Э. П. СУРОВОЙ<sup>3</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово (Россия)

E-mail: shikina@catalysis.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

<sup>3</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово (Россия)

### Аннотация

Исследовано влияние метода введения Pd в  $\gamma-Al_2O_3$  из растворов хлорида Pd на физико-химические и каталитические свойства катализаторов PdO(Pd)/ $Al_2O_3$ . Серия катализаторов изучена методами СЭМ, РФА, БЭТ, РФЭС, ТПВ  $H_2$ . Показано, что использование различных методов введения Pd в гранулы оксида алюминия позволяет контролировать распределение активного компонента по сечению гранулы  $Al_2O_3$ . Установлено, что локализация Pd в зерне катализатора определяет характер восстановления в ТПВ  $H_2$  и активность в реакции глубокого окисления метана, что связано с различной степенью взаимодействия активного компонента с носителем. Показано, что в случае использования метода адсорбции-осаждения и последующего прокаливания при температуре 1000 °С активный компонент формируется на поверхности гранул преимущественно в форме PdO, обеспечивая высокую реакционную способность в реакции окисления метана.

**Ключевые слова:** Pd-катализаторы, золь-гель, пропитка, адсорбция, осаждение, окисление метана

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеводороды служат основным источником для получения тепловой энергии, выделяемой при их окислении. В гетерогенном катализе реакционная способность органических веществ в отношении сжигания (полного окисления) относится к наиболее широко и детально исследованным направлениям. Одновременно существует острая проблема утилизации шахтного метана. Его рациональное использование предусматривает экологичное сжигание для получения тепловой энергии на месте добычи и потребления [1, 2].

В работах [3, 4] привлекались подходы, учитывающие представления о конкретном механизме окисления углеводородов, и была установлена корреляция скорости сжигания с энергией связи C–H в молекуле углеводорода. Важно отметить, что в ряду перспективных топлив для каталитического сжигания (водород, монооксид углерода, спирты, углеводороды, метан) предэкспонента в кинетическом уравнении снижается на 3–4 порядка, а энергия активации возрастает в два раза. Метан – основной компонент природного, в том числе шахтного, газа, поэтому разработка методов его экологичного сжигания является актуальным направлением в окислительном катализе.

Для понимания преимуществ каталитического сжигания необходимо, прежде всего, отметить принципиальные различия между каталитическим и термическим горением.

При термическом или пламенном сжигании происходит термическое инициирование радикалов в газовой фазе, и далее процесс горения протекает быстро и практически неконтролируемо. Температура пламени составляет, как правило, 1500–2000 °С. Яркий пример пламенного сжигания – факельные печи. Газообразное топливо сжигается в факельных печах при температурах 1300–1700 °С. Этот способ тщательно отработывался на протяжении ряда лет и сегодня считается достаточно эффективным, но для технологических целей он не всегда приемлем, поскольку зачастую использование топочных газов сопряжено со значительно более низкими температурами. Вместе с тем, чтобы получить топочные газы с умеренной температурой, приходится сжигать топливо с избытком воздуха (от 1.2 до 4) или разбавлять топочный газ холодным воздухом. В обоих случаях растут потери тепла с отходящими газами и снижается коэффициент полезного использования топлива. Другим источником потерь служит также химический недожог – неполнота сжигания топлива. Кроме того, при высоких температурах в пламени протекают эндотермические реакции:

$$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$$
$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$$

В результате этих реакций теряется часть тепла и образуются токсичные монооксид углерода и оксиды азота. Таким образом, второй существенный недостаток факельных печей – образование вредных для окружающей среды веществ: монооксида углерода, оксидов азота и серы, а также органических продуктов неполного сгорания (канцерогенов).

Каталитическое сжигание принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как окисление топлива происходит на поверхности твердых катализаторов без образования пламени. Одно из важных преимуществ каталитического сжигания – экологичность. Использование катализаторов для сжигания топлива позволяет уменьшать химический недожог, снизить концентрацию СО и углеводородов в дымовых газах, а также значительно сокращать выбросы оксидов азота [5–8].

Авторы [9] считают, что стадия, определяющая скорость сжигания метана на металлах, включает взаимодействие  $\text{CH}_4$  с хемосорбированным кислородом. При больших избытках кислорода в реакционной смеси степень заполнения поверхности кислородом велика, так что скорость не зависит от давления кислорода. Наблюдаемый первый порядок по метану позволяет предположить, что в указанной стадии молекула метана взаимодействует с адсорбированным кислородом. При таком механизме следует ожидать уменьшения каталитической активности по мере возрастания энергии связи кислорода с поверхностью металлов. Согласно [10], по убыванию каталитической активности металлы можно расположить в следующей последовательности: иридий > палладий > платина > родий > золото > серебро.

Для процессов глубокого окисления метана наиболее перспективно использовать палладий в качестве активного компонента из-за его специфически высокой активности в этом процессе [11–13] и низкой летучести его оксидов при температурах, близких к 1000 °С, по сравнению с другими благородными металлами [14]. Нанесенные на носители Pd-катализаторы эффективно работают в процессах обезвреживания газовых выбросов предприятий, тепловых станций, автомобилей [15, 16], для сжигания природного газа в турбинах при высокой температуре, давлении и скорости газового потока [17–22].

В большинстве работ, посвященных разработке нанесенных Pd-катализаторов, основное внимание уделяется дизайну катализаторов, оптимизации химического состава и геометрических параметров, и только немногие авторы акцентируют внимание на стадии приготовления. Однако эффективность и устойчивость катализаторов к воздействию высоких температур и реакционной среды в существенной мере зависят от условий приготовления и формирования фазы активного компонента [23]. При варьировании способа приготовления можно получать катализаторы с различным распределением активного компонента по сечению гранулы, с различной дисперсностью активного компонента и различным фазовым состоянием. В настоящее время методы приготовления классифициру-

ются по технике введения активных компонентов в носитель, основные из которых – классические методы введения прекурсоров из жидкой фазы [23, 24] (золь-гель, осаждение, осаждение–восстановление, пропитка, ионный обмен, гидротермальный синтез) и реже – нанесение из газовой фазы [25]. При их использовании для приготовления нанесенных Pd-катализаторов установлено влияние таких основных параметров синтеза, как химическая природа предшественника Pd [26–28], концентрация Pd [28, 29], состав и структура носителя [29–31], тип растворителя [32–35], pH [36], условия термообработки и восстановления [37], на конечные свойства катализаторов.

Как правило, свойства конечных катализаторов определяются силой взаимодействия активного компонента с носителем [38]. В зависимости от характера связи предшественника активного компонента с носителем можно различать два основных класса нанесенных катализаторов: адсорбционные и пропиточные [39]. В первом случае при контакте носителя с активным веществом происходит их взаимодействие, в результате которого активное вещество сорбируется на поверхности носителя, образуя соединения той или иной природы. В пропиточных катализаторах взаимодействие с носителем пренебрежимо мало, и на стадии пропитки активное вещество находится в растворе в порах носителя. Чаще формируются промежуточные типы катализаторов, в которых активное вещество частично связано с носителем, и образует отдельную фазу в порах носителя. Известно четыре основных типа локализации (распределения) активной фазы в пористой структуре носителей: “равномерное”, “корочковое”, “яичный белок”, “яичный желток”, известные в англоязычной литературе как “uniform”, “egg shell”, “egg white” и “egg yolk” [40]. Каждый из этих типов имеет преимущества и недостатки. Плотность заполнения поверхности носителя активной фазой характеризует ее поверхностную концентрацию, а следовательно, определяет доступность активного компонента для реагентов или устойчивость к воздействию высоких температур или каталитических ядов.

Цель данной работы – исследование влияния техники введения Pd в оксид алюминия из раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  на физико-химические и

каталитические свойства образцов. Применены три метода введения Pd в носитель, которые представляют некоторую модификацию известных классических методов:

1. Пептизация гидроксида алюминия палладийхлористоводородной кислотой  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  с последующим гелеобразованием в водном растворе аммиака (золь-гель метод).

2. Сухая пропитка оксида алюминия по влагоемкости из водно-этанольных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (метод пропитки по влагоемкости).

3. Мокрая пропитка оксида алюминия с последующим щелочным гидролизом водного раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (метод адсорбции–осаждения).

Сравнительный анализ физико-химических свойств катализаторов проводили с использованием методов СЭМ, РФА, БЭТ, РФЭС, ТПВ  $\text{H}_2$ . Каталитические свойства катализаторов исследовали в реакции глубокого окисления метана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Для приготовления катализаторов в качестве предшественников Pd использовали раствор хлорида палладия в концентрированной HCl ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ). Для приготовления исходного раствора 6 мл концентрированной HCl растворяли в 80 мл дистиллированной воды и нагревали до 60 °С, к нагретой смеси добавляли 6 г  $\text{PdCl}_2$  (3.6 г Pd), перемешивали до полного растворения и приливали дистиллированную воду до 100 мл. Концентрация исходного раствора составила 36 мг Pd/мл.

По золь-гель методу к 20 г порошка гидроксида алюминия псевдобемитной модификации с влажностью 25 мас. % (предшественник оксида алюминия) добавляли 35 мл дистиллированной воды и 4.2 мл исходного раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  и 0.5 мл конц. HCl. Смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. Через 1 сут смесь представляла собой текучую пластическую массу, которую отформовали с помощью фильеры по способу жидкостного углеводородно-аммиачного формования [41, 42]. Сырые гранулы сушили на воздухе в течение 1 сут, затем под лампой при 100 °С в течение 3 ч. Часть гра-

нул прокачивали при температуре 600 °С в течение 4 ч, часть – при 1000 °С в течение 4 ч. Размер полученных гранул составил 1.6–1.8 мм. Полученные образцы обозначены как PdЗГ-600 и PdЗГ-1000, где ЗГ означает золь-гель метод, а 600 и 1000 – температуру прокачивания (600 и 1000 °С соответственно).

Метод пропитки по влагоемкости заключается в заполнении порового пространства носителя раствором предшественника активного компонента, объем которого соответствует величине влагоемкости носителя. В качестве носителя использовали сферический  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером гранул 1.6–1.8 мм и влагоемкостью 0.5 см<sup>3</sup>/г. Концентрация раствора рассчитывалась исходя из необходимости введения 1.0 мас. % Pd в готовый катализатор и составляла 20 мг Pd в 1 мл. Пропиточный раствор с нужной концентрацией готовили разбавлением исходного концентрированного раствора предшественника водно-этанольным (1 : 1) раствором. В емкость с 5 мл пропиточного раствора засыпали 10 г  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тщательно перемешивали до полного поглощения влаги и накрывали полиэтиленовой пленкой на 30 мин для равномерного распределения раствора активного компонента по порам носителя. Затем пропитанный носитель сушили и прокачивали, аналогично золь-гель методу. Полученные образцы обозначены как PdПР-600 и PdПР-1000, где ПР означает метод пропитки по влагоемкости.

Для приготовления катализатора по методу адсорбции–осаждения 10 г  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером гранул 1.6–1.8 мм заливали 20 мл пропиточного раствора, содержащего 2.77 мл исходного раствора H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> в дистиллированной воде, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при комнатной температуре. При перемешивании раствор постепенно осветлялся, что свидетельствовало о постепенной сорбции Pd на поверхности носителя. Затем раствор с носителем нагревали до 70 °С и медленно добавляли 10 мл водного раствора NaOH (4M NaOH/1M Pd) и перемешивали при этой температуре 2 ч. Затем гранулы отфильтровывали, промывали большим количеством воды для удаления ионов Na и Cl. Далее сушили и прокачивали аналогично вышеописанным методам. Полученные образцы обозначены как PdАО-600 и PdАО-1000, где АО означает метод адсорбции–осаждения.

## Методы исследования катализаторов

Содержание Pd в катализаторах определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом с помощью анализатора VRA-30 с Сr-анодом рентгеновской трубки.

Распределение Pd по сечению гранул катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования проводились с использованием микроскопа JSM 6460LV (JEOL, Япония), ускоряющее напряжение 25 кВ. Образцы закрепляли на медном держателе с помощью проводящего клея или скотча, предварительно на поверхность образцов в специальной вакуумной установке наносили тонкий проводящий слой золота толщиной 5–10 нм для устранения эффектов зарядки. Для локального исследования химической поверхности микроскоп снабжен EDX-анализатором (INCA OXFORD Instrument).

Удельную поверхность (A<sub>БЭТ</sub>) образцов определяли методом БЭТ по термодесорбции аргона на приборе SORBI N.4.1.

Фазовый состав образцов изучали на основании анализа дифракционной картины, полученной на дифрактометре HZG-4 с монохроматизированным CuK $\alpha$ -излучением. Наблюдаемые фазы идентифицировали в соответствии с данными картотеки JCPDS.

Исследования ТПВ H<sub>2</sub> проводили в реакторе проточного типа в смеси 10 об. % H<sub>2</sub> в Ar в диапазоне температур 0–400 °С. Скорость подъема температуры 10 °С/мин.

Валентное состояние активного компонента на поверхности катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Запись спектров проводилась с использованием спектрометра VG ESCALAB (Великобритания). Глубина исследованной поверхности составляла 30–50 Å. При съемке спектров РФЭС эмиссия электронов из образца производилась с помощью мягкого рентгеновского излучения AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ). Съемка осуществлялась в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. При съемке узких районов (линий) с высоким разрешением энергия пропускания составляла 20 эВ. Ширина на полувысоте (пшпв) калибровочной линии Ag3d<sub>5/2</sub> составляла 1.3 эВ. Калибровка спектрометра осуществлялась по линии Au4f<sub>7/2</sub> с E<sub>св</sub> = 84.00 эВ и

ТАБЛИЦА 1

Свойства катализаторов

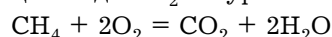
Катализатор	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	Pd, мас. %	$A_{\text{БЭГ}}, \text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав
PdЗГ-600	600	0.78	223	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
PdПР-600	600	0.91	180	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
PdАО-600	600	0.91	175	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
PdЗГ-1000	1000	0.78	65	PdO ~ 20 нм, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
PdПР-1000	1000	0.91	80	PdO ~ 25 нм, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
PdАО-1000	1000	0.91	82	PdO ~ 25 нм, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{Cu}2p_{3/2}$  с  $E_{\text{св}} = 932.7$  эВ [43]. Предварительно растертые образцы наносились на двусторонний скотч, прикрепленный к держателю. Основные фоновые газы в камере спектрометра –  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Базовый вакуум в камере анализатора примерно равен  $1 \cdot 10^{-9}$  мбар.

Активность катализаторов измерялась в реакции окисления метана в реакторе проточного типа при GHSV  $1000 \text{ ч}^{-1}$ . Реакционная смесь, содержащая 1 об. % метана в воздухе, подавалась на вход в реактор со скоростью 16.7 мл/мин при комнатной температуре реактора. Коэффициент избытка  $\text{O}_2$  сверх стехиометрии ( $\alpha$ ) составил 10.4, рассчитывался по формуле

$$\alpha = (100 - C_{\text{CH}_4}) \cdot 0.21/2$$

где  $C_{\text{CH}_4}$  – объемная концентрация метана в реакционной смеси; 0.21 – объемная доля  $\text{O}_2$  в воздухе; 2 – стехиометрический коэффициент для  $\text{O}_2$  по уравнению реакции



После установки необходимой скорости потока температура реактора сначала повышалась до  $150^\circ\text{C}$ , затем постепенно до температуры, обеспечивающей максимальную степень конверсии метана. Через каждые  $20\text{--}50^\circ\text{C}$ , начиная с температуры  $150^\circ\text{C}$ , анализировали состав газовой смеси после реактора до установления стационарных значений концентраций.

На основании полученных экспериментально значений концентраций реагентов и продуктов реакции проводился расчет степени превращения  $\text{CH}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}$ ). Степень превращения метана рассчитывалась по формуле

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4}^0} \cdot 100\%$$

где  $C_{\text{CH}_4}^0$  – концентрация метана в исходной реакционной смеси, об. %;  $C_{\text{CH}_4}$  – концентрация метана в продуктах реакции, об. %.

Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимостей степени превращения метана от температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные образцы содержат менее 1 мас. % Pd (табл. 1). При такой низкой концентрации возможен любой вариант избирательной локализации активного компонента в пористом пространстве носителя. Рис. 1 демонстрирует различный характер распределения активного компонента по сечению гранул в зависимости от метода приготовления и температуры прокаливания. Гранулы катализатора PdЗГ (золь-гель метод) однородно окрашены по всему сечению, что свидетельствует о равномерном распределении активного компонента по зерну катализатора. Обычно это характерно для катализаторов, у которых активный компонент прочно связан с поверхностью носителя, предотвращая миграцию из полости пор к поверхности гранулы в процессе сушки. Равномерный характер распределения активного компонента по грану-

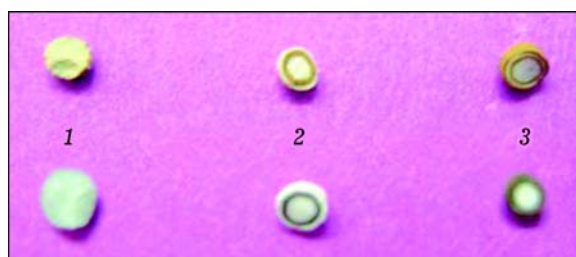


Рис. 1. Фотография гранул  $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$  катализатора: 1 – золь-гель метод, 2 – метод пропитки, 3 – метод адсорбции-осаждения. Температура прокаливания (4 ч),  $^\circ\text{C}$ : 600 (верхний ряд), 1000 (нижний ряд).

ле сохраняется и после термообработки катализатора при 1000 °С.

Распределение активного компонента в гранулах катализатора PdПР (пропитка носите-

ля водно-этанольным раствором предшественника Pd) имеет вид внутреннего кольца, расположенного на некотором удалении от поверхности и от центра гранулы ("egg white"). Как

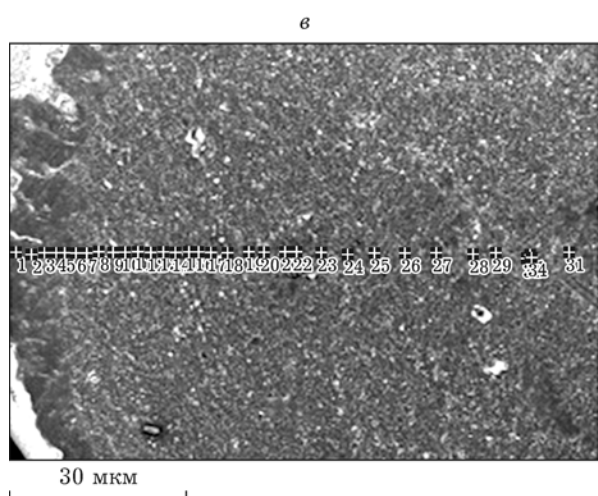
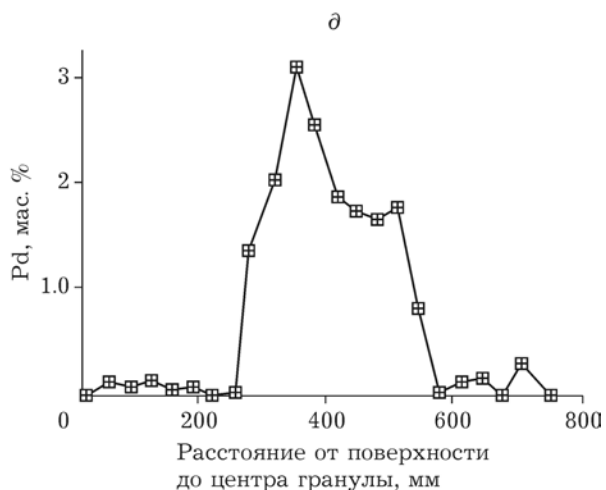
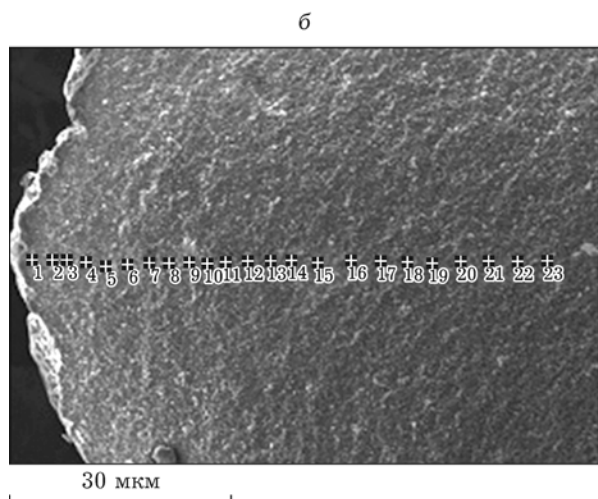
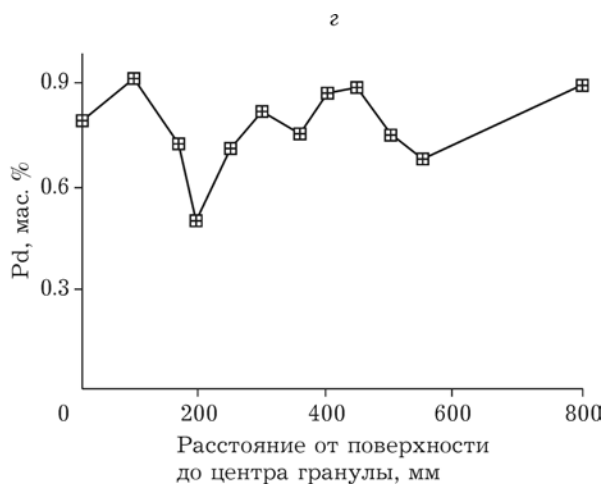
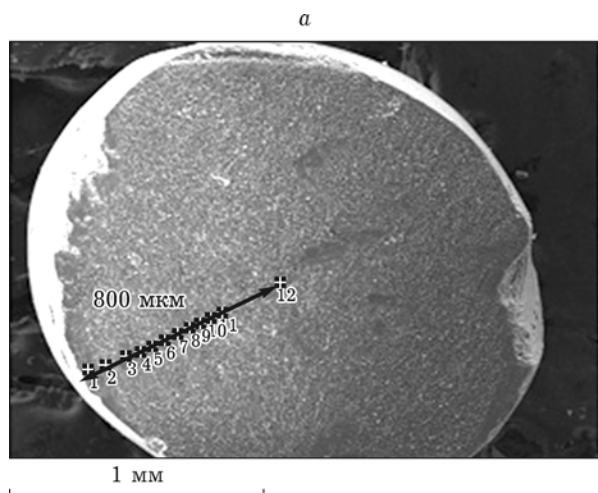


Рис. 2. СЭМ-снимки катализаторов PdЗГ (*a*), PdПР (*б*), PdАО (*в*) и локальная концентрация Pd по глубине гранул по данным EDX-анализа PdЗГ (*z*), PdПР (*д*), PdАО (*е*).

правило, оно достигается сорбционной пропиткой с использованием веществ-конкурентов. Добавление этанола в пропиточный раствор способствует постепенному восстановлению Pd в порах влажных гранул в ходе пропитки и сушки. Возможно, при сушке гранул в процессе массопереноса ионного  $\text{Pd}^{2+}$  из объема к поверхности гранулы происходит дополнительное восстановление парами этанола и закрепление  $\text{Pd}^0$  металлического на оксиде алюминия. В результате активный компонент концентрируется на некотором отдалении от центра гранул, и такое расположение сохраняется при прокаливании катализатора при 600 и 1000 °С.

В гранулах катализатора PdAO-600 (метод адсорбции-осаждения) после сушки и прокаливания при 600 °С активный компонент распределен на внешней поверхности и на некотором удалении от поверхности гранулы (два кольца). Такое распределение по грануле ха-

рактерно для двух известных типов распределения “egg shell”–“egg white”. В процессе сорбционной пропитки соединение Pd из раствора частично сорбируется на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Затем при добавлении щелочи хлорид палладия гидролизуеться на границе фронта сорбции, а частично – в растворе и осаждается в виде гидроксокомплексов на внешнюю поверхность гранул. Гидроксокомплексы могут образовывать полиядерные агломераты и потому с трудом проникают в поры носителя. Возможно, гидроксокомплексы, осажденные на поверхности гранулы PdAO, менее прочно связаны с поверхностью носителя по сравнению с катализаторами PdЗГ и PdПП. После прокаливания катализатора PdAO при 1000 °С граница между двумя кольцами практически исчезает и визуально наблюдается одно широкое кольцо на периферии гранулы. Перемещение активного компонента при высокой тем-

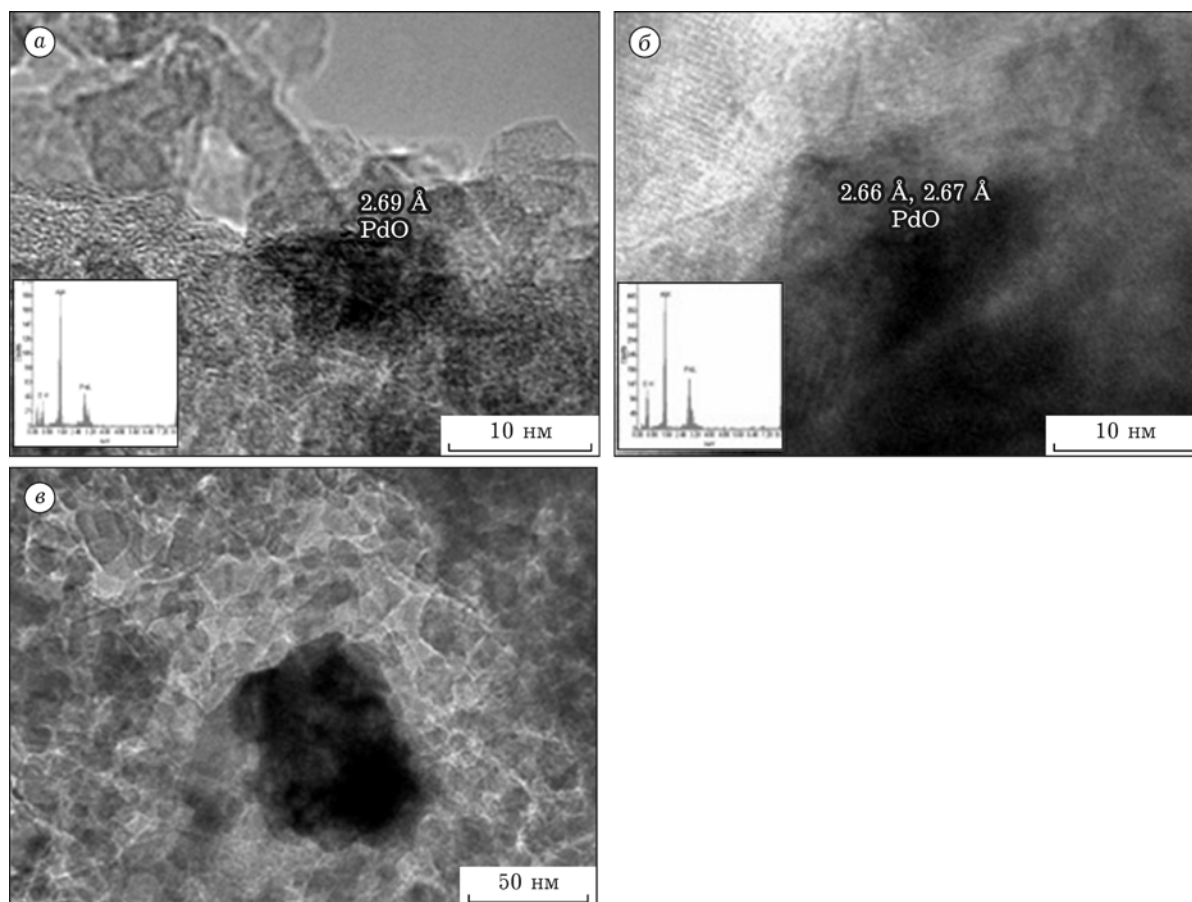


Рис. 3. Снимки ПЭМВР Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора (PdAO), приготовленного методом адсорбции-осаждения и прокаленного при 600 (а) и 1000 °С (б), и ПЭМ-снимок агрегата частиц того же катализатора, прокаленного при 1000 °С (в).

пературе может быть обусловлено летучестью слабо связанных с носителем оксидов Pd. Однако более детальное исследование гранул методом СЭМ с EDX-анализом показало, что “egg shell”–“egg white” распределение сохраняется и после прокаливания при 1000 °С.

На СЭМ-снимках поперечных срезов гранул всех приготовленных образцов (1000 °С) (рис. 2, а–в) метками с цифрами отмечены области зондирования при проведении локального EDX-анализа поверхности среза катализатора. Зондирование проводилось в радиальном направлении, от внешней границы гранулы до центра. Результаты EDX-анализа представлены на рис. 2, г–е в виде графиков изменения концентрации Pd по глубине гранулы и согласуются с данными визуальных наблюдений. Исходя из этого катализатор PdЗГ-1000 характеризуется равномерным распределением Pd по грануле, его концентрация за исключением одной точки колеблется в диапазоне 0.7–0.9 мас. %, что близко к данным рентгено-спектрального флуоресцентного анализа.

В случае катализатора PdПП-1000 активный компонент концентрируется на расстоянии ~250 мкм от поверхности гранулы в виде кольца шириной примерно 350 мкм с концентрацией Pd около 3 (150 мкм) и 2 мас. % (200 мкм). Далее к центру гранулы концентрация Pd снижается практически до нуля. Катализатор PdАО-1000 характеризуется распределением “egg shell”–“egg white” с двумя близко расположенными максимумами шириной по 200 мкм с концентрацией Pd в области максимумов примерно 2 мас. %, которая снижается до нуля к центру гранулы.

В табл. 1 приведены физико-химические свойства катализаторов: удельная поверхность ( $A_{\text{ВЕТ}}$ ) и фазовый состав. Снижение удельной поверхности катализаторов в результате прокаливания при 1000 °С обусловлено перестройкой кристаллической решетки оксида алюминия, сопровождающейся фазовым превращением носителя из  $\gamma$ - в  $\theta$ -модификацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и спеканием пор. Катализатор PdЗГ по величине удельной поверхности отличается от катализаторов PdПП и PdАО, поскольку получен по золь-гель технологии из гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, способствующей формированию текстуры с большим количеством тонких пор. В результате

катализатор PdЗГ-600 характеризуется более высокой по сравнению с образцами PdПП-1000 и PdАО-1000 удельной поверхностью после прокаливания при низкой температуре (600 °С) и ее резким снижением после термообработки при 1000 °С (PdЗГ-1000) из-за спекания тонких пор. Палладий, нанесенный на алюмооксидный носитель с развитой удельной поверхностью, практически не влияет на его удельную поверхность, так как из-за низкой концентрации в катализаторе PdO закрывает незначительную часть поверхности пор.

Состояние активного компонента приготовленных катализаторов в объеме и на поверхности исследовано методами РФА, ПЭМ ВР, ТПВ  $\text{H}_2$  и РФЭС.

Согласно данным РФА (см. табл. 1), фазовый состав катализаторов, прокаленных при 600 °С, определяется только дифракционной картиной носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и не дает информации о фазовом состоянии активного компонента, вероятно, из-за малого размера частиц палладия. После прокаливания при 1000 °С в катализаторах определены фазы носителя  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и PdO с размером частиц 20–25 нм.

Изменение размера частиц в результате повышения температуры прокаливания показано методом ПЭМ ВР на примере катализатора PdАО (рис. 3). Видно, что размер частиц катализатора PdАО-600 не превышает 10–12 нм. Частицы катализатора PdАО-1000 размером более 20 нм (см. рис. 3, б) образуют агрегаты размером до 100 нм. Наблюдаемые межплоскостные расстояния в найденных частицах катализаторов (600 и 1000 °С) позволяют отнести их к PdO.

Состояние активного компонента на поверхности катализатора PdАО изучено методом РФЭС. На рис. 4 приведены спектры Pd3d для образцов катализатора (600 и 1000 °С) с разложением на компоненты. Оба спектра наиболее хорошо описываются тремя компонентами – дублетами спин-орбитального расщепления. Видно, что эти три состояния палладия характеризуются значениями  $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$  в интервалах 334.3–334.7, 335.8–336.3 и 337.3–337.8 эВ. Пики с этими значениями энергии связи относятся к наночастицам металлического ( $\text{Pd}^0$ ), окисленного ( $\text{PdO}$ ) и взаимодействующего с поверхностью носителя состоянием палладия (ионная форма) соответственно. От-



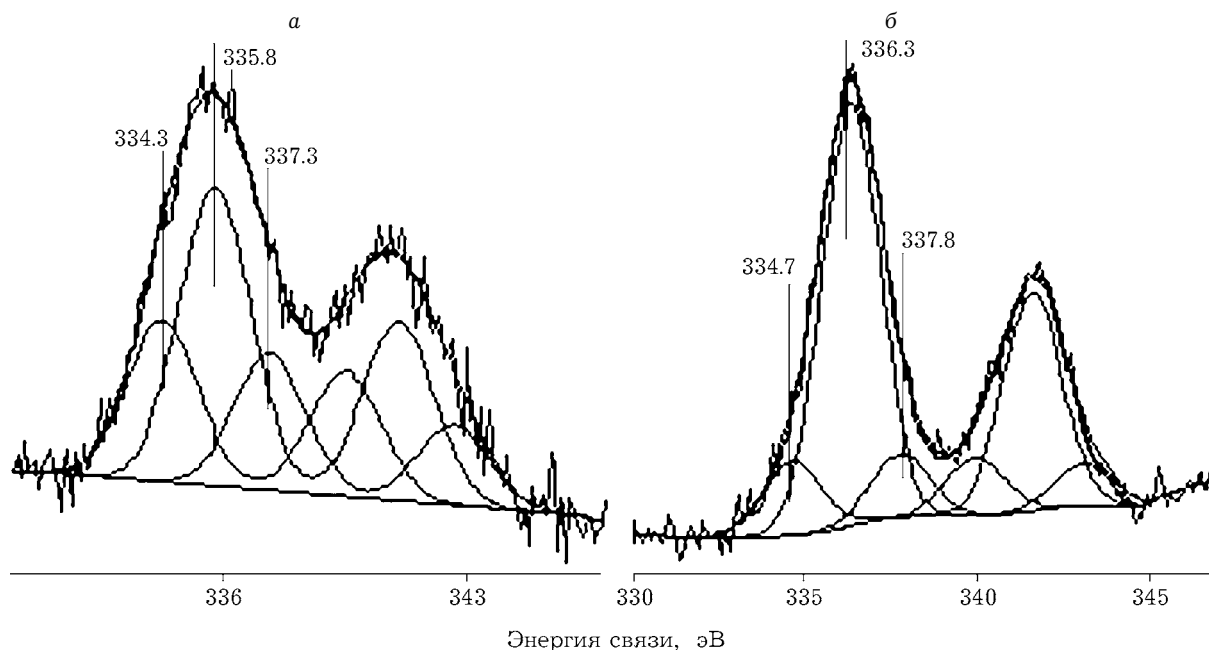


Рис. 4. Спектры Pd3d-катализаторов PdAO-600 (а) и PdAO-1000 (б).

метим, что разброс значений энергий связи Pd3d может быть обусловлен рядом факторов, где наиболее важные – это размерный эффект (среднее координационное число в кластере) и степень его взаимодействия с носителем. Видим, что после прогрева образца при 1000 °C в спектре Pd3d превалирует вклад частичек PdO ( $E_{св} = 336.3$  эВ), а вклад металлических частиц и частиц, взаимодействующих с носителем, становится заметно меньше. Количественный анализ химического состава катализаторов в атомных процентах, полученный с учетом эмпирических факторов атомной чувствительности (ASF), показал, что содержание Pd в поверхностном слое катализатора возрастает приблизительно в два раза при повышении температуры термообработки от 600 до 1000 °C (Pd/Al = 0.05 и 0.09 ат. % для катализатора PdAO-600 и PdAO-1000 соответственно). Как показано авторами [44] и затем подтверждено работами [45, 46], при термообработке Pd-катализаторов происходят фазовые переходы  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ , прямой процесс при повышении температуры и обратный при охлаждении. Повышение поверхностной концентрации Pd/Al после термообработки образца при 1000 °C, вероятно, обусловлено вышеописанными превращениями  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ . Согласно [44], при термообработке катализаторов выше 800 °C PdO разлагается

до металлического Pd<sup>0</sup>. После охлаждения катализатора часть Pd остается в металлическом состоянии, а часть реокисляется до PdO, который диспергируется на поверхности металлической фазы и на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На основании полученных результатов можно констатировать, что при повышении температуры прокаливания в катализаторах уменьшается доля металлического палладия и ионной формы Pd, прочно связанной с носителем, и увеличивается доля PdO. При этом на поверхности катализатора глубиной до 30 Å присутствует преимущественно PdO, и с учетом всех данных метода РФЭС можно полагать, что металлический Pd<sup>0</sup> располагается под частицами PdO.

Данные метода РФЭС подтверждаются результатами исследований катализаторов в реакции ТПВ  $\text{H}_2$ . На рис. 5 приведены профили ТПВ  $\text{H}_2$  приготовленных катализаторов, в табл. 2 – экспериментальные данные по количеству поглощенного или десорбированного  $\text{H}_2$  на катализаторах при различных температурах. На кривых ТПВ всех катализаторов, прокаленных при 600 °C (см. рис. 5, а), наблюдаются три области поглощения  $\text{H}_2$ . Первая, наблюдаемая в области 20 °C, соответствует восстановлению кластеров PdO до Pd<sup>0</sup> и образованию гидридов до металлического палладия [47]. При этом в образовании гид-

ТАБЛИЦА 2

Количество поглощенного и десорбированного  $H_2$  в реакции ТПВ  $H_2$  на катализаторах

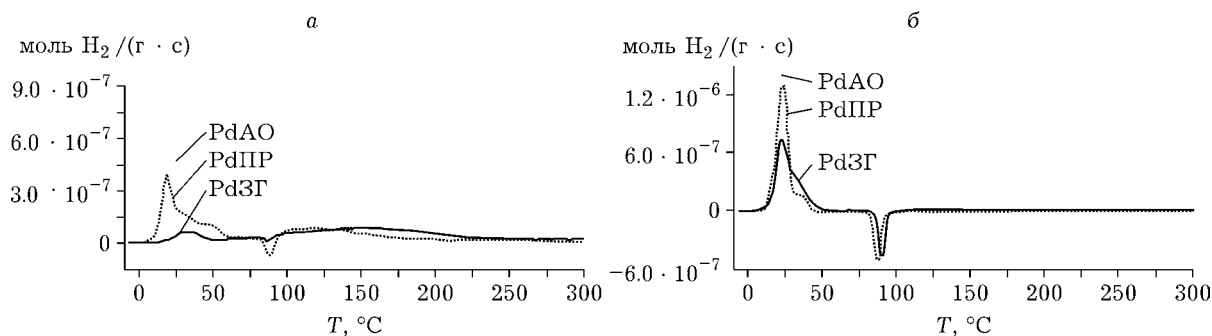
Катализатор	$T_{пр}, ^\circ C$	Поглощение $H_2$ $\sim 20^\circ C$ , $10^{-5}$ моль $H_2$ /г $_{кат}$	Десорбция $H_2$ $\sim 90^\circ C$ , $10^{-5}$ моль $H_2$ /г $_{кат}$	Поглощение $H_2$ $> 100^\circ C$ , $10^{-5}$ моль $H_2$ /г $_{кат}$	Pd, моль Pd/г $_{кат}$	Поглощенный $H_2$ /Pd
PdЗГ-600	600	0.95	0.12	8.32	7.40	1.23
PdПР-600	600	4.72	0.64	4.40	8.58	0.99
PdАО-600	600	6.65	0.58	2.55	8.58	1.00
PdЗГ-1000	1000	7.10	1.60	0	7.40	0.74
PdПР-1000	1000	8.44	2.09	0	8.58	0.74
PdАО-1000	1000	8.68	2.05	0	8.58	0.77

ридов Pd могут участвовать как металлическая часть Pd в составе активного компонента PdO(Pd), так и Pd<sup>0</sup>, образующийся в реакции ТПВ из PdO. Область ТПВ с отрицательным пиком при 75–100 °C отвечает за десорбцию  $H_2$  при разложении гидридов Pd, а третья – при температуре выше 100 °C – соответствует восстановлению частиц PdO, прочно связанных с поверхностью носителя. Соотношение количества потребленного водорода катализаторами в этих трех областях зависит от метода приготовления (см. рис. 5, а и табл. 2).

Для катализатора PdАО, приготовленного методом адсорбции–осаждения, количество потребленного водорода в низкотемпературной области больше по сравнению с другими катализаторами. Можно предположить, что этот образец содержит в основном частицы PdO(Pd). Наоборот, в высокотемпературной области более всего потребляет катализатор PdЗГ, в котором активный компонент прочно связан с поверхностью носителя. Общее количество поглощенного водорода в этом катализаторе превышает возможное его потреб-

ление активным компонентом и может быть связано с присутствием на поверхности катализатора углеродных отложений после углеводородно-аммиачного формования. В присутствии катализатора возможен процесс метанирования углерода с водородом.

После термообработки катализаторов при 1000 °C на всех кривых ТПВ (см. рис. 5, б) увеличиваются пики поглощения в низкотемпературной области, растет количество десорбируемого водорода и исчезает высокотемпературная область поглощения по сравнению с образцами, прокаленными при 600 °C; во всех образцах повышается доля кластеров PdO и Pd<sup>0</sup>. Согласно данным табл. 2, все катализаторы поглощают при 20 °C примерно стехиометрическое количество  $H_2$ , при этом 23–26 % этого количества расходуется на образование гидридов, в то время как для образцов, обработанных при 600 °C, – только 9–13 %. Значительное увеличение пика разложения гидридов Pd на катализаторах, прокаленных при 1000 °C, по сравнению с катализаторами с температурой обработки 600 °C, может указывать

Рис. 5. Кривые ТПВ  $H_2$  катализаторов, прокаленных в течение 4 ч при 600 (а) и 1000 °C (б).

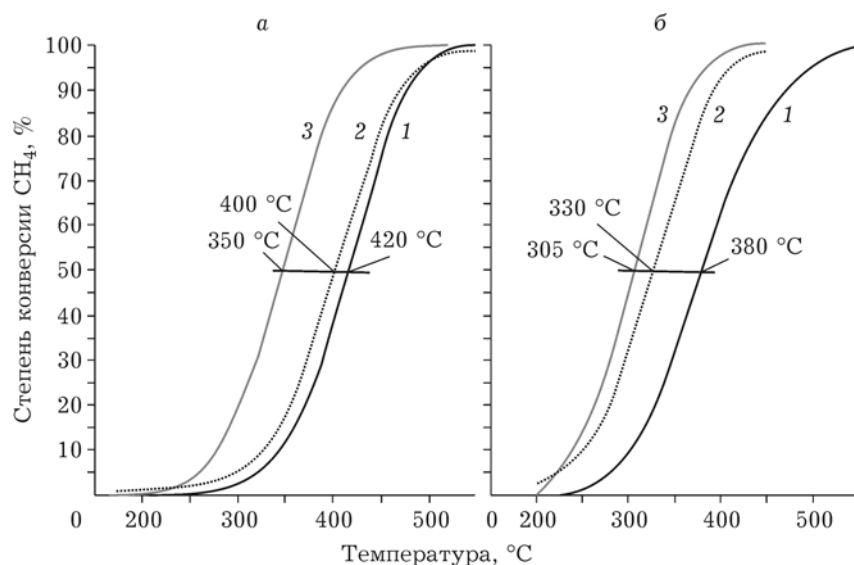


Рис. 6. Конверсия метана (1 %  $\text{CH}_4$ ,  $\text{GHSV} = 1000 \text{ ч}^{-1}$ ) на  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, прокаленных в течение 4 ч при 600 (а) и 1000 °С (б): 1 – катализатор PdЗГ, 2 – катализатор PdПП, 3 – катализатор PdАО.

на увеличение доли  $\text{Pd}^0$  в активном компоненте. Ее повышение и исчезновение высокотемпературной области восстановления катализаторов с температурой прокаливания 1000 °С связано, вероятно, с редиспергированием активного компонента в виде  $\text{PdO}$  при высокотемпературном прокаливании, которое объясняется вышеописанным механизмом осцилляций  $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ . Некоторое несоответствие с данными РФЭС в отношении долей металлического палладия в образцах с температурой прокаливания 600 и 1000 °С связано с различиями областей исследования катализаторов: РФЭС позволяет исследовать состояние активных компонентов на поверхности (30–50 Å), а метод ТПВ  $\text{H}_2$  – в объеме катализаторов.

Исследование активности катализаторов в реакции глубокого окисления метана (рис. 6) показало, что катализаторы, прокаленные при 1000 °С, проявляют более высокую активность по сравнению с образцами, прокаленными при 600 °С. Мы предполагаем, что эффект термоактивации связан с диспергированием  $\text{PdO}$  на поверхности металлического  $\text{Pd}^0$  в поверхностном слое катализаторов и ослаблении взаимодействия его с носителем, в соответствии с данными ТПВ  $\text{H}_2$  и РФЭС. Эти данные согласуются с выводами авторов статей [48–50] о том, что  $\text{PdO}$ , диспергированный на поверхности кристаллитов металлического  $\text{Pd}$ , является более актив-

ной формой в процессе сжигания метана по сравнению с  $\text{PdO}$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

По результатам сравнительного анализа степени конверсии метана на катализаторах с одинаковой температурой прокаливания можно установить ряд активности:  $\text{PdAO} > \text{PdPP} > \text{PdЗГ}$ . В этом ряду проявляется влияние характера распределения активного компонента по зерну катализатора на активность катализаторов в реакции окисления метана. Максимальную активность проявляют катализаторы, приготовленные методом адсорбции-осаждения, с концентрированием  $\text{Pd}$  по типу “egg shell”–“egg white”. Локализация активного компонента на поверхности гранулы “egg shell” обеспечивает высокую доступность его для реактантов, а локализация “egg white” защищает активный компонент от агрессивного воздействия реакционной среды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние метода введения палладия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из растворов хлорида  $\text{Pd}$  на физико-химические и каталитические свойства образцов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что при использовании метода пептизации гидроксида алюминия предшественником  $\text{Pd}$  достигается равномерное распределение активного

компонента по грануле катализатора; при использовании метода пропитки по влагоемкости активный компонент концентрируется на некотором отдалении от поверхности и центра гранулы; при использовании метода щелочного гидролиза активный компонент располагается преимущественно на поверхности гранулы. По данным методов ТПВ  $H_2$  и РФЭС, на поверхности катализатора ( $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) активный компонент находится в состоянии металлического ( $Pd^0$ ), окисленного ( $PdO$ ) и взаимодействующего с поверхностью носителя ионного палладия. При повышении температуры прокаливания до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности катализатора преимущественно формируется фаза  $PdO$ . Кроме того, методом РФЭС установлено, что при высокотемпературной обработке поверхность катализатора обогащается активным компонентом, что связано с редиспергированием  $PdO$  при фазовых переходах  $PdO \leftrightarrow Pd$ , возникающих при нагреве и охлаждении катализатора. Обогащение поверхности катализатора палладием и снижение его количества, связанного с носителем, обуславливают эффект термической активации катализаторов в реакции окисления метана при повышении температуры обработки от  $600$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, что характер распределения активного компонента по грануле катализатора влияет на их каталитические свойства. Наибольшую активность в реакции окисления метана проявляет катализатор с локализацией активного компонента на поверхности гранул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-43-540747).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Яновский А. Б., Исмагилов З. Р., Конторович А. Э., Мочальников С. В. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 277–283.
- 2 Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Матус Е. В., Подъячева О. Ю., Хайрулин С. Р., Шикина Н. В., Исмагилов И. З., Козлов А. П. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 3. С. 241–260.
- 3 Боресков Г. К., Соколовский В. Д. // *Изв. СО АН СССР.* 1976. № 4. С. 46–57.
- 4 Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. *Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов.* М.: Химия, 1988. 432 с.
- 5 Боресков Г. К., Левицкий Е. А., Исмагилов З. Р. // *ЖХО им. Д. И. Менделеева.* 1984. Т. 29. С. 379–385.
- 6 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1990. Vol. 32. P. 51–103.
- 7 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л. // *Усп. химии.* 1990. Т. 59(10). С. 1676–1699.
- 8 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47. P. 339–346.
- 9 Cullis C. F., Keene D. E., Trimm D. L. // *J. Catal.* 1970. Vol. 19(3). P. 378–385.
- 10 Anderson R. B., Stein K. C., Feenan J. J., Hofer L. J. E. // *Ind. & Eng. Chem.* 1961. Vol. 53(10). P. 809–812.
- 11 Chen J., Arandiyana H., Gao X., Li J. // *Catal. Surveys from Asia.* 2015. Vol. 19. P. 140–171.
- 12 Schwartz W. R., Ciuparu D., Pfefferle L. D. // *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116(15). P. 8587–8593.
- 13 Banerjee A. C., McGuire J. M., Lawnick O., Bozack M. J. // *Catalysts.* 2018. Vol. 8(266). doi:10.3390/catal8070266.
- 14 Dalla Betta R. A., Rostrup-Nielsen T. // *Catal. Today.* 1999. Vol. 47. P. 369–375.
- 15 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Denisov S. P., Danchenko N. M. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. 185. P. 322–336.
- 16 Heck R. M., Farrauto R. J., Gulati S. T. *Catalytic Air Pollution Control. Commercial technology.* Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc. Publ., 2009. 522 p.
- 17 Ciuparu D., Lyubovsky M. R., Altman E., Pfefferle L. D., Datye A. // *Catal. Rev.* 2002. Vol. 44(4). P. 593–649.
- 18 Пармон В. Н., Исмагилов З. Р., Фаворский О. Н., Белоконь А. А., Захаров В. М. // *Вестн. РАН.* 2007. Vol. 77(9). P. 819.
- 19 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. Vol. 49(6). С. 922–935.
- 20 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. 147S. S237–S243.
- 21 Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Yashnik S. A., Zagoruiko A. N., Kerzhentsev M. A., Ushakov V. A., Sazonov V. A., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favorskii O. N. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 155. P. 35–44.
- 22 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Yashnik S. A., Shikina N. V., Zagoruiko A. N., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favorskii O. N. // *Gas Turbines / Injeti Gurrapa (Ed). Rijeka, Croatia,* 2010. P. 79–108.
- 23 Schwarz J. A., Contescu C., Contescu A. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 477–510.
- 24 Perego C., Villa P. // *Catal. Today.* 1997. Vol. 34. P. 281–305.
- 25 Serp Ph., Kalck Ph. // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 3085–3128.
- 26 Sivaraj C., Contescu C., Schwartz J. A. // *J. Catal.* 1991. Vol. 132. P. 422–431.
- 27 Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Topics in catalysis.* 2012. Vol. 55(11–13). P. 818–836.
- 28 Li B., Weng W.-Zh., Zhang Q., Wang Zh.-W., Wan H.-L. // *Chem. Cat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 1277–1280.
- 29 Agostini G., Groppo E., Piovano A., Pellegrini R., Leofanti G., Lamberti C. // *Langmuir.* 2010. Vol. 26(13). P. 11204–11211.
- 30 Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T. // *Appl. Catal. B.* 2006. Vol. 71. P. 70–79.
- 31 Franchini C. A., Cesar D. V., Schmal M. // *Catal. Lett.* 2010. Vol. 137. P. 45–54.
- 32 Kim J., Roberts G. W., Kiserov D. J. // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 4710–4712.

- 33 Zou W., Gonzalez R. D. // *Appl. Catal. A*. 1995. Vol. 126. P. 351–364.
- 34 Beck A., Horváth H., Szucs A., Schay Z., Horváth Z. E., Zsoldos Z., Dékány I., Guzzi L. // *Catal. Lett.* 2000. Vol. 65. P. 33–42.
- 35 Pattamakomsan K., Aires F. J. C. S., Suriye K., Panpranot J. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. Vol. 103. P. 405–417.
- 36 Menegazzo F., Fantinel T., Signoretto M., Pinna F. // *Cat. Comm.* 2007. Vol. 8. P. 876–879.
- 37 Hu W., Li G. X., Chen J. J., Huang F. J., Wu Y., Yuan S. D., Zhong L., Chen Y. Q. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 19. P. 140–171.
- 38 Rednic V., Aldea N., Marginean P., Macovei D., Teodorescu C. M., Dorolti E., Matei F. // *World Academy of Science, Eng. Tech.* 2011. Vol. 79. P. 824–828.
- 39 Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Н.: Наука, 1983. 264 с.
- 40 Toebe M. L., Van Dillen J. A., De Jong K. P. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. Vol. 173. P. 75–98.
- 41 Shepeleva M. N., Shkrabina R. A., Fenelonov V. B., Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal. A*. 1991. Vol. 78. P. 175–184.
- 42 Shepeleva M. N., Shkrabina R. A., Ismagilov Z. R. // *Techn. Today*. 1990. Vol. 3. P. 150–154.
- 43 *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. Sobol, K. D. Bomben (Eds.) Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie!, 1992.
- 44 Farrauto R. J., Hobson M. C., Kennelly T., Waterman E. M. // *Appl. Catal. A*. 1992. Vol. 81. P. 227–237.
- 45 Lyubovsky M., Pfefferle L. // *Appl. Catal. A*. 1998. Vol. 173. P. 107–119.
- 46 Datye A. K., Bravo J., Nelson T. R., Atanasova P., Lyubovsky M., Pfefferle L. // *Appl. Catal. A*. 2000. Vol. 198. P. 179–196.
- 47 Bonarowska M., Karpicki Z. // *Catal. Today*. 2008. Vol. 137. P. 498–503.
- 48 Hicks R. F., Qi H., Young M. L., Lee R. G. // *J. Catal.* 1990. Vol. 122. P. 280–294.
- 49 Burch R., Urbano F. J. // *Appl. Catal. A*. 1995. Vol. 124. P. 121–138.
- 50 Carstens J. N., Su S. C., Bell A. T. // *J. Catal.* 1998. Vol. 176. P. 136–142.

