

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 544.77.02 542.943.7

DOI: <https://doi.org/10.33070/etars.2.2019.04>

Космамбетова Г.Р., канд. хим. наук, **Трипольский А.И.**, канд. хим. наук, **Соловьев С.А.**, докт. хим. наук, **Капран А.Ю.**, канд. хим. наук, **Стрижак П.Е.**, чл.-корр. НАН Украины, докт. хим. наук
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев просп. Науки, 31, 03028 Киев, e-mail: kosmambetova@ukr.net

Глубокое окисление метана в присутствии мультikomпонентных CoO-содержащих катализаторов на монолитных керамических носителях

Показано, что композиции CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt) на монолитных керамических носителях сотовой структуры (синтетический кордиерит) являются эффективными катализаторами глубокого окисления метана. На основании результатов исследования влияния Al₂O₃ в качестве вторичного носителя-подложки, содержания CoO, модифицирующих/промотирующих добавок оксидов стронция и церия, палладия, платины на активность катализаторов установлено, что оптимальным для использования в каталитических генераторах тепла является образец 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит. Катализатор указанного состава, характеризующийся повышенной механической прочностью, термостойкостью и устойчивостью к зауглероживанию, обеспечивает окисление метана в стехиометрической смеси с кислородом без образования монооксида углерода. *Библ. 33, рис. 4.*

Ключевые слова: метан, глубокое окисление, CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt)-катализаторы, монолитные керамические носители, каталитические генераторы тепла.

Эффективным энерго- и ресурсосберегающим способом сжигания природного газа, на 95 % состоящего из метана, является его глубокое беспламенное окисление на поверхности твердых катализаторов [1]. Каталитическое сжигание метана рассматривается как перспективная альтернатива традиционному термическому при температурах 1200–1500 °С [2, 3]. В присутствии катализатора в реакционной системе процесс полного окисления газового топлива может протекать при температурах 500–700 °С, при этом сохраняются высокие скорости горения, обеспечивается полная конверсия в CO₂,

предотвращается образование вредных выбросов оксидов азота и монооксида углерода [4]. Важным преимуществом снижения температуры горения топлива является также возможность использования оборудования, изготовленного из менее жаропрочных и, как следствие, более дешевых материалов.

Интерес к каталитическому процессу полного окисления метана обусловлен рядом факторов, в частности, возможностью получения электроэнергии в каталитических генераторах тепла, необходимостью очистки воздуха от выбросов метана, вызывающего парниковый эф-

фект, а также современными тенденциями развития топливно-энергетического комплекса — переход от централизованного тепло- и электро-снабжения к комбинированному, включающий автономные энергетические установки разной тепловой мощности.

Почти четверть количества потребляемого метана может быть получена из нетрадиционных источников: вентиляционных выбросов угольных шахт и коксовых печей, сельскохозяйственных отходов и отходов животноводства [5]. В отличие от природного, такие газы содержат более низкую концентрацию горючего компонента и образуют бедные топливно-воздушные смеси, утилизация которых простым термическим сжиганием экономически нерентабельна, поскольку дополнительные затраты на их дожигание превосходят получаемый тепловой эффект. Применение катализаторов позволяет инициировать процесс сжигания бедных смесей метана и воздуха при более низких температурах, тем самым увеличивая рекуперацию тепла и, следовательно, эффективность процесса [6].

Принимая во внимание высокую экзотермичность реакции глубокого окисления метана ($\Delta H_{298} = -802,7$ кДж/моль), катализаторы данного процесса должны обладать повышенной термостойкостью, прочностью и резистентностью к каталитическим ядам, которые могут содержаться в топливе. Функциональные свойства каталитических композиций глубокого окисления метана заключаются в химическом взаимодействии компонентов топлива с кислородом поверхности катализатора с последующей ее регенерацией кислородом газовой фазы. Механизм глубокого окисления углеводородов является сложным и многоступенчатым [7]. Ключевым фактором, обуславливающим возможность превращения молекул CH_4 , является диссоциация прочной связи C–H, являющаяся лимитирующей стадией каталитического сжигания метана, вслед за которой образование CO_2 и H_2O протекает относительно легко.

Среди известных катализаторов глубокого окисления метана наибольшую эффективность проявляют системы на основе металлов платиновой группы (МПГ) и золота [8, 9], широкому применению которых в качестве массивных катализаторов препятствует их высокая стоимость и неудовлетворительные эксплуатационные характеристики, в частности, низкие удельная поверхность, термическая устойчивость, механическая прочность. Использование носителя с заданными физико-химическими и структурно-механическими параметрами уменьшает содержание дорогостоящей активной фазы в катализаторе,

повышает его термическую стабильность и улучшает эксплуатационные характеристики. К преимуществам нанесенных композиций относится также и то, что частицы металла в качестве активного компонента диспергированы на более развитой поверхности носителя [10].

Применительно к глубокому окислению метана наиболее востребованы Pd- и Pt-содержащие катализаторы. Один из наиболее дискутируемых вопросов при исследовании катализаторов на основе МПГ — это электронное состояние каталитически активного палладия в отношении окисления метана: Pd^0 , Pd^{n+} или смешанная фаза Pd^0/PdO_x . В работе [11] показано, что активная форма палладия в составе катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ температурозависима в условиях реакции. Методом XANES установлено, что при температурах ниже 680°C активным центром реакции является палладий в составе PdO , а при более высоких температурах — восстановленный металл (Pd^0).

В процессе каталитического цикла наночастицы оксида палладия претерпевают реструктуризацию вследствие агломерации. Примечательно, что в повторном цикле катализатор проявлял более высокую активность, что свидетельствует о ее зависимости от размера наночастиц. Наличие PdO_x и многочисленные эксперименты с использованием изотопов кислорода свидетельствуют, что глубокое окисление метана протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван-Кревелена (MvK), в соответствии с которым частицы CH_x , образующиеся при диссоциации метана, вероятно, реагируют с кислородом решетки PdO_x , при этом активация связи C–H является лимитирующей стадией [12].

Преимуществом платиновых катализаторов по сравнению с палладиевыми является их более высокая устойчивость к действию соединений серы [13]. Известно, что скорость реакции окисления метана на Pt-катализаторах зависит от размера наночастиц металла и его взаимодействия с носителем [14, 15]. Показано, что эффект сильного взаимодействия металл — носитель наблюдается для наночастиц платины (2 нм), нанесенной на оксиды алюминия, церия (IV), а также Al_2O_3 , модифицированный диоксидом церия. Наиболее высокая активность в реакции глубокого окисления метана обнаружена для катализатора Pt/CeO_2 , который характеризовался наименьшим средним размером наночастиц Pt и наличием дополнительных активных центров в зоне контакта платины и диоксида церия. Колоколообразная зависимость скорости глубокого окисления метана от размера частиц платины наблюдалась для катализа-

тора Pt/ γ -Al₂O₃, максимум активности — для образца с размером наночастиц 2 нм (преимущественно Pt⁰).

Индивидуальные оксиды металлов при высоких температурах подвержены процессам спекания и рекристаллизации в большей степени по сравнению со сложными композициями, в связи с чем сложные оксидные системы, в частности, твердые растворы оксидов, шпинели, перовскиты, а также нанесенные оксиды являются альтернативой более дорогостоящим катализаторам, содержащим благородные металлы [16]. На основе таких систем могут быть получены нанодисперсные катализаторы, обладающие высокими термостойкостью и прочностью. Высокая активность перовскитов ABO₃ в реакциях глубокого окисления метана обусловлена особенностями структуры, в которой катион А (редкоземельный, щелочной или щелочноземельный элемент), радиус которого соизмерим с радиусом аниона кислорода, участвует наряду с O²⁻ в образовании плотнейшей упаковки кристаллической решетки, в то время как катион В переходного металла располагается в выгодной октаэдрической координации [17, 18].

Среди катализаторов шпинельной структуры наиболее активными в глубоком окислении метана являются кобальтиты и хромиты переходных металлов [19, 20]. Шпинели кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке, в которой плотнейшая упаковка формируется из анионов кислорода, тогда как пустоты двух типов — октаэдрические и тетраэдрические — занимают ионы переходных металлов. Такая структура обуславливает наличие дефектов, электронный обмен между соседними ионами, возможность перестройки их поверхностного слоя [21]. Каталитическая активность шпинелей возрастает с увеличением подвижности кислорода в их составе, которая, в свою очередь, зависит от природы переходных металлов, наличия примесных ионов, дисперсности материала [22].

Поскольку реакция глубокого окисления метана относится к структурно-чувствительным, активность катализатора можно регулировать варьированием размера частиц активной фазы. В работе [23] показано, что на ферритах никеля и кобальта с размером частиц 8–9 нм, полученных термическим разложением полиядерных комплексов, полная конверсия метана имеет место при наименее высоких температурах — 550 и 500 °С соответственно. Высокую активность катализаторов обеспечивает стабилизация высокодисперсного состояния частиц активного компонента в нанодиапазоне. Более высокая актив-

ность феррита кобальта может быть обусловлена тем, что кислородное окружение в решетке шпинели облегчает переход в высшее окислительное состояние иона переходного металла (Co³⁺). Кроме того, согласно [24], благодаря относительно небольшой энергии разупорядочения поверхностный слой феррита кобальта способен быстро перестраиваться с сохранением объема в устойчивом состоянии, что обеспечивает быструю диффузию кислорода к поверхности катализатора (один из необходимых факторов протекания реакции в соответствии с механизмом глубокого окисления углеводородов).

Как отмечено выше, глубокое гетерогенно-каталитическое окисление метана осуществляется по механизму Марса-ван-Кревелена, в соответствии с которым молекулы CH₄ на первой стадии реагируют с кислородом, адсорбированным на поверхности оксида из газовой фазы. Увеличение адсорбционной емкости катализатора по кислороду, способствующее повышению активности, достигают введением модифицирующих добавок диоксида церия [25]. Сравнительное исследование каталитических свойств композиций CoAlO_x/CeO₂, приготовленных методом пропитки диоксида церия растворами солей алюминия и кобальта с последующей термообработкой, а также дополнительно подвергнутых микроволновой и плазменной обработке, в реакции глубокого окисления метана показало, что наиболее активными являются катализаторы, приготовленные плазменным методом [26]. По мнению авторов цитируемой работы, высокая активность данного образца с большим содержанием катионов Co³⁺, согласно данным РФЭС, обусловлена более высоким соотношением адсорбированного O₂ к кислороду кристаллической решетки диоксида церия.

Наряду с размерным фактором необходимо отметить важность влияния кислотных характеристик поверхности катализаторов на их функциональные свойства в реакции глубокого окисления метана: в работе [27] при исследовании целевого процесса в присутствии ряда сложных Co-, Ni-, Al-, Zr-, Mn-, Fe-оксидных систем показано, что наиболее активные кобальт-циркониевые композиции характеризуются (согласно данным, полученным с помощью термопрограммированной десорбции аммиака) наличием более сильных кислотных центров.

Улучшение эксплуатационных характеристик оксидных систем, в том числе термической стабильности, достигают использованием носителей с заданными физико-химическими, структурно-механическими параметрами, снижением содержания активной фазы, способствующим ее

диспергированию на поверхности подложки [28]. В качестве носителей катализаторов окисления углеводородов применяют пористые гранулы и волокнистые материалы на основе оксида алюминия, алюмосиликатов и кремнезема. Учитывая важность снижения газодинамического сопротивления каталитического слоя для высокопроизводительного протекания процесса, практический интерес представляют катализаторы на керамических блоках сотовой структуры или металлических носителях (высокопористые ячеистые материалы, сетки). Каталитические композиции на структурированных носителях характеризуются сниженным (по сравнению с гранулированными) содержанием активных компонентов и обеспечивают контролируемые условия реакции во всем объеме реактора в отличие от таковых с неподвижным слоем катализатора. Помимо снижения газодинамического сопротивления, повышения тепло- и массопереноса, в реакторах, в которых используются указанные катализаторы, могут быть минимизированы диффузионные ограничения, а также градиенты температур и концентраций [29].

Эффективность работы каталитических генераторов тепла в значительной степени определяется соотношением топливо : воздух в смеси. Наиболее высокий КПД может быть достигнут при использовании стехиометрических смесей, что может сопровождаться зауглероживанием и образованием высокотоксичного монооксида углерода.

В данной статье представлены результаты исследования каталитических свойств кобальт-цериевых и кобальт-стронциевых оксидных композиций с добавками палладия и платины на монолитных керамических носителях в реакции глубокого окисления метана в условиях стехиометрического соотношения реагентов. С целью структурно-функционального дизайна катализатора с повышенной механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к зауглероживанию, обеспечивающего окисление

субстрата без образования СО, перспективного для использования в каталитических генераторах тепла, изучено влияние вторичного носителя-подложки (Al_2O_3), содержания СоО, модифицирующих и промотирующих добавок оксидов стронция, церия и палладия, платины на каталитическую активность.

В качестве носителя использовали синтетический кордиерит в виде блоков сотовой структуры с каналами диаметром 1 мм и минимальной толщиной стенки 0,7 мм. Катализаторы готовили методом пропитки блочных матриц водными растворами солей-прекурсоров соответствующих компонентов (соотношение солей в растворе обеспечивало необходимый состав каталитических композиций) с последующим высушиванием и прокаливанием в муфельной печи в течение 3 ч при 500 °С на воздухе. Вторичный носитель в виде Al_2O_3 формировали из геля оксинитрата алюминия перед нанесением основных компонентов. Промотирование Со-Се оксидных катализаторов добавками палладия и платины проводили нанесением соответствующих солей благородных металлов с последующим высушиванием при 150 °С и прокаливанием при 450 °С (4 ч). Общий вид кобальтоксидного катализатора, приготовленного для пилотных испытаний, представлен на рис.1.

Активность катализаторов в реакции глубокого окисления метана определяли в кинетической области. Процесс характеризовали скоростью окисления субстрата ($\text{мл}_{\text{CH}_4}/\Gamma_{\text{кат}}/\text{мин}$) при температуре 450 °С; конверсию CH_4 варьировали в пределах 7–40 %. Эксперименты проводили в кварцевом проточном реакторе при объемной скорости $V = 18000 \text{ ч}^{-1}$ в газовой реакционной смеси (РС) такого состава, % (об.): $\text{CH}_4 - 3,0$; $\text{O}_2 - 6,0$; $\text{Ar} -$ остальное, что соответствовало стехиометрии процесса. Метан и продукты его окисления (CO , CO_2) анализировали с помощью хроматографа Хром-800 (колонки «Полисорб-1» и «молекулярные сита СаХ»; детекторы ДТП и ДИП).

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) в ультрафиолетовой и видимой области регистрировали на спектрометре «Specord M40» в диапазоне 300–800 нм. Спектры поглощения получали в результате пересчета исходных спектров с использованием функции Кубелка-Мунка.

Характеризацию образцов методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H_2) проводили в интервале температур 20–800 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин в проточной установке, оснащенной низкотемпературной ловушкой с молекулярными сита-

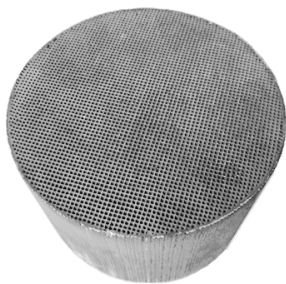


Рис.1. Общий вид кобальтоксидного катализатора на блочном керамическом носителе.

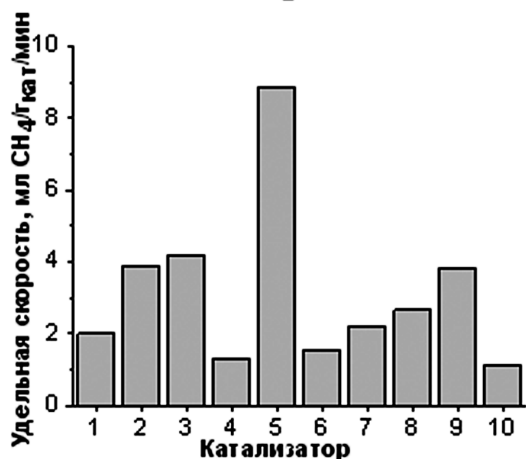


Рис.2. Скорость окисления метана при 450 °С в присутствии катализаторов на структурированных керамических носителях (кордиерит): 1 – 10,1%CoO; 2 – 16,3%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃; 3 – 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃; 4 – 4,7%CoO-1,0%SrO-4,9%Al₂O₃; 5 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd; 6 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd (прокален при 900 °С); 7 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂; 8 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,05%Pd; 9 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,034%Pd-0,016%Pt; 10 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,034%Pd-0,016%Pt (прокален при 900 °С). PC, % (об.): CH₄ – 3,0; O₂ – 6,0; Ar – остальное; V_{CH₄-O₂-Ar} = 18000 ч⁻¹.

ми (-20 °С) для удаления воды, с хроматографическим контролем (детектор по теплопроводности) количества водорода, израсходованного на восстановление катализатора. Скорость потока смеси 10 % (об.) H₂-Ar составляла 50 см³/мин. Предварительно катализаторы прогревали в потоке аргона (30 см³/мин) при температуре 250 °С в течение 1 ч.

На рис.2 представлены показатели скорости окисления метана в стехиометрической смеси при соотношении CH₄ : O₂ = 1 : 2 в присутствии CoO-содержащих катализаторов на блочном носителе из кордиерита, включая образцы, прокаленные при 900 °С (5 ч).

Как видно из рис.2, скорость окисления метана на катализаторах, не содержащих благородных металлов, существенным образом зависит от наличия либо отсутствия вторичного слоя в виде оксида алюминия, содержания CoO в качестве активной фазы, и модифицирующей добавки оксида стронция. В присутствии наиболее активного из указанных образца 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃/кордиерит скорость окисления CH₄ составляет 4,1 мл_{CH₄}/г_{кат}/мин. При изменении содержания оксида кобальта каталитическая активность снижается.

Согласно полученным результатам, наиболее высокая скорость окисления метана 9 мл_{CH₄}/г_{кат}/мин достигается на промотированном палладием катализаторе состава

4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит (образец 5), что в 4 раза превосходит соответствующий показатель для непромотированного (образец 7). Уменьшение содержания Pd в 2 раза (образец 8), равно как и частичная замена палладия платиной (образцы 9, 10 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,034%Pd-0,016%Pt/кордиерит), в том числе прокаленный при 900 °С), приводит к снижению скорости окисления метана в 3,4, 2,3 и 8 раз соответственно.

Выдерживание катализаторов, не содержащего МПГ и промотированного палладием – 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃/кордиерит и 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит, в реакционной смеси в течение 5 ч приводило к снижению показателей скорости окисления субстрата – в 2 и 1,4 раза соответственно. Деактивация (в существенно меньшей степени для Pd-содержащего образца) в данном случае может быть обусловлена формированием каталитически неактивного в отношении целевого процесса алюмината кобальта вследствие взаимодействия вторичного носителя (Al₂O₃) и активной фазы (CoO).

Высокотемпературное (900 °С) прокаливание образцов, промотированных палладием (4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит), а также палладием и платиной (4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,034%Pd-0,016%Pt/кордиерит), имитирующее длительную эксплуатацию в условиях перегревов, приводило к существенному снижению активности катализаторов (см. рис.2, образцы 6 и 10), которая не сопровождалась зауглероживанием и образованием монооксида углерода.

На рис.3 представлены профили ТПВ-H₂ наиболее активных композиций на структуриро-

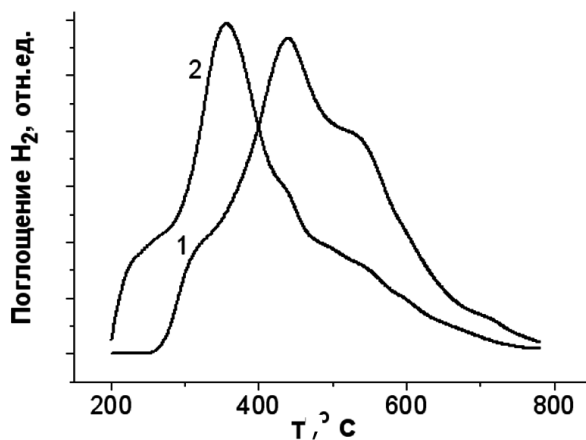


Рис.3. Профили ТПВ-H₂ образцов каталитических композиций на монолитном носителе (кордиерит): 1 – 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃; 2 – 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd.

ванном носителе: 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃ и 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd.

Кривая, соответствующая образцу 10,4%CoO-1,1%SrO-4,9%Al₂O₃/кордиерит, характеризуется наличием плеча в области 315 °С, пика с максимумом при температуре T_m = 440 °С и плеча в области 540 °С, которые, согласно литературным данным, можно отнести к последовательному восстановлению шпинели Co₃O₄ до оксида кобальта (II), восстановлению фазы Co₃O₄, стабилизированной на поверхности оксида алюминия, и CoO — до металлического кобальта [30, 31]. Восстановление Co-содержащей фазы в составе композиции 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd на кривой ТПВ-H₂ проявляется в виде плеча в области 230 °С, пика с максимумом при 355 °С и плеча в области 435 °С. Наличие более интенсивного пика на кривой 2 (T_m = 355 °С) по сравнению с таковым для профиля 1 (T_m = 440 °С) указывает на более высокое содержание кобальт-кобальтовой шпинели в составе Pd-содержащего образца, чему способствует присутствие в составе катализатора диоксида церия [32]. Кроме того, соответствующие участки профиля 2, включая плечо в области 230 °С и максимум при 355 °С, смещены в область более низких температур в сопоставлении с кривой 1, что может быть обусловлено промотирующим влиянием добавки палладия на восстановление Co₃O₄.

Полученные результаты подтверждаются данными ЭСДО, приведенными на рис.4 для образца 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит, в

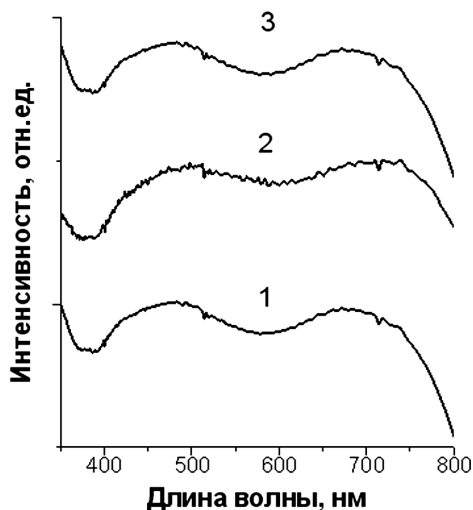


Рис.4. Электронные спектры диффузного отражения исходного образца 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит (1), после испытаний его в реакции окисления метана при температурах до 700 °С (2) и высокотемпературного прогрева при 900 °С в течение 5 ч (3).

ом числе после испытаний в реакции окисления метана при температурах до 700 °С и после высокотемпературного прогрева (900 °С, 5 ч).

На всех представленных спектрах присутствуют широкие полосы в области между 370 нм и 550 нм, а также 600 нм и 800 нм, которые можно отнести к переносам заряда металл — лиганд (Ligand-to-metal charge transfer LMCT) в структуре шпинели Co₃O₄ [33]. После высокотемпературного прогрева интенсивность указанных полос снижается, что, по-видимому, обусловлено восстановлением Co₃O₄ до CoO, приводящим к дезактивации катализатора.

Выводы

Установлено, что мультикомпонентные CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt)-композиции на структурированных керамических носителях (синтетический кордиерит) являются эффективными катализаторами глубокого окисления метана в условиях стехиометрического соотношения реагентов.

На основании результатов исследования влияния вторичного носителя-подложки (Al₂O₃), содержания оксида кобальта, модифицирующих и промотирующих добавок оксидов стронция, церия и палладия, платины на активность катализаторов установлено, что наиболее перспективным для использования в каталитических генераторах тепла является образец 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1%Pd/кордиерит, обеспечивающий окисление субстрата при отсутствии CO среди продуктов и характеризующийся повышенными механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к зауглероживанию.

Список литературы

1. Paredes J.R., Diaz E., Diaz F.V., Ordonez S. Combustion of methane in lean mixtures over bulk transition-metal oxides : evaluation of the activity and self-deactivation. *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 86–93.
2. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла. *Журнал Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*. 1984. Т. 29, № 4. С. 19–25.
3. Терещенко А.Д., Карп И.Н., Леванюк Т.А., Марченко Г.С., Избаш В.И., Соляник В.Г., Коломеев В.Н., Редько В.И. Каталитическое сжигание топлива — один из способов повышения экологических характеристик энергетических установок. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. Т. 2. С. 27–30.
4. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V., Ushakov V.V., Rogov V.A., Ovsyannikova I.A. High-temperature catalysts with a synergetic effect of Pd and manganese oxides. *Catal. Today*. 2006. Vol. 117. P. 525–535.

5. Сибикин Ю.Д. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. М. : ИП РадиоСофт, 2008. 338 с.
6. Симонов А.Д., Языков Н.А., Дубинин Ю.В. Эффективное сжигание метана в псевдооживленном слое катализатора. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. С. 173–178.
7. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М. : Химия, 1985. 192 с.
8. Li Z., Hoflund B. A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J. Natural Gas Chem.* 2003. Vol. 12. P. 153–160.
9. Gelin P., Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts : A review. *Appl. Catal. B.* 2002. Vol. 39. P. 1–37.
10. Chen J., Arandiyani H., Gao X., Li J. Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catal. Surv. Asia*. 2015. Vol. 19. P. 140–171.
11. Matam S.K., Aguirre M.H., Weidenkaff A., Ferri D. Revisiting the problem of active sites for methane combustion on Pd/Al₂O₃ by operando XANES in a lab-scale fixed-bed reactor. *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 9439–9443.
12. Hayes R.E., Kolaczowski S.T., Li P.K.C., Awdry S. The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 4815–4835.
13. Kylhammar L., Carlsson P.-A., Skoglundh M. Sulfur promoted low-temperature oxidation of methane over ceria supported platinum catalysts. *J. Catal.* 2011. Vol. 284. P. 50–59.
14. Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Y., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Y., Zaikovsky V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. Platinum nanoparticles on Al₂O₃: correlation between the particle size and activity in total methane oxidation. *J. Catal.* 2009. Vol. 268. P. 60–67.
15. Fouladvand S., Skoglundh M., Carlsson P.-A. A transient in situ infrared spectroscopy study on methane oxidation over supported Pt catalysts. *Catal. Sci. & Technology*. 2014. Vol. 4. P. 3463–3473.
16. Navarro R.M., Peca M.A., Fierro J.L.G. Methane oxidation on metal oxides — Metal oxides. Chemistry and applications. Ed. by J.L.G.Fierro, 2006. P. 463–482.
17. Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Исупова Л.А. Влияние подвижности кислорода на реакционную способность перовскитов состава La_{1-x}Sr_xMnO₃ в реакции окисления метана. *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52, № 3. С. 410–418.
18. Шаскольская М.П. Кристаллография. М. : Высш. шк., 1984. 376 с.
19. Каденаци Б.М., Спиридонов К.Н., Шибанова М.Д. Спектральное исследование окисного кобальтхромового катализатора. *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19, № 5. С. 1259–1263.
20. Chen J., Zhang X., Arandiyani H., Peng Y., Chang H., Li J. Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts. *Catal. Today*. 2013. Vol. 201. P. 12–18.
21. Марголис Л.Я., Крылов О.В. Некоторые особенности катализаторов глубокого окисления. – Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М. : Наука, 1981. С. 120–124.
22. Li W., Lin Y. A novel spinel-type Co/Mn catalyst for methane oxidation at low temperatures. *Chem. Lett.* 2002. Vol. 31. P. 84–85.
23. Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Космамбетова Г.Р., Ильин В.Г., Орлик С.Н. Глубокое окисление метана на наноразмерных ферритах структуры шпинели. *Теорет. и эксперим. химия*. 2003. Т. 39, № 5. С. 310–316.
24. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985. 256 с.
25. Wang D., Kang Y., Doan-Nguyen V., Chen J., Küngas R., Wieder N.L., Bakhmutsky K., Gorte R.J., Murray C.B. Synthesis and oxygen storage capacity of two dimensional ceria nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 4378–4381.
26. Fan X., Li L., Jing F., Li J., Chu W. Effects of preparation methods on CoAlO_x/CeO₂ catalysts for methane catalytic combustion. *Fuel*. 2018. Vol. 225. P. 588–595.
27. Канцерова М.Р., Орлик С.Н. Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных композиций в реакции глубокого окисления метана. *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, № 3. С. 438–453.
28. Marion M.C., Garbowski E., Primet M. Physicochemical properties of copper oxide loaded alumina in methane combustion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. Vol. 86. P. 3027–3032.
29. Soloviev S.O., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of CeO₂ and Al₂O₃ on the activity of Pd/Co₃O₄/cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions (CO/NO/C_nH_m). *J. Environ. Sci.* 2012. Vol. 24. P. 1327–1333.
30. Zhang S., Liu S., Zhu X., Yang Y., Hu W., Zhao H., Qu R., Zheng C., Gao X. Low temperature catalytic oxidation of propane over cobalt-cerium spinel oxides catalysts. *App. Surf. Sci.* 2019. Vol. 479. P. 1132–1140.
31. Liu Y., Jia L., Hou B., Sun D., Li D. Cobalt aluminate-modified alumina as a carrier for cobalt in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*. 2017. Vol. 530. P. 30–36.
32. Tang L., Yamaguchi D., Leita B., Sage V., Burke N., Chiang K. The effects of oxidation-reduction treatment on the structure and activity of cobalt-based catalysts. *Catal. Commun.* 2015. Vol. 59. P. 166–169.
33. Taguchi M., Nakane T., Hashi K., Sage V., Burke N., Chiang K. Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate. *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 7167–7176.

Космамбетова Г.Р., канд. хім. наук, **Трипольський А.І.**, канд. хім. наук,
Соловійов С.О., докт. хім. наук, **Капран А.Ю.**, канд. хім. наук,
Стрижак П.Є., чл.-кор. НАН України, докт. хім. наук
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ
просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна, e-mail: kosmambetova@ukr.net

Глибоке окиснення метану в присутності мультикомпонентних CoO-вмісних каталізаторів на монолітних керамічних носіях

Показано, що композиції CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt) на монолітних керамічних носіях стільникової структури (синтетичний кордієрит) є ефективними каталізаторами глибокого окиснення метану. На основі результатів дослідження впливу Al₂O₃ як вторинного носія-підложки, вмісту CoO, модифікуючих/промотуючих добавок оксидів стронцію та церію, паладію, платини на активність каталізаторів встановлено, що оптимальним для застосування у каталітичних генераторах тепла є зразок 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1% Pd/кордієрит. Каталізатор зазначеного складу, що характеризується підвищеною механічною міцністю, термостійкістю та стійкістю до завуглецювання, забезпечує окиснення метану в стехіометричній суміші з киснем без утворення монооксиду вуглецю. *Бібл. 33, рис. 4.*

Ключові слова: метан, глибоке окиснення, CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt)-каталізатори, монолітні керамічні носії, каталітичні генератори тепла.

Kosmambetova G.R., Candidate of Chemical Sciences,
Trypolskyi A.I., Candidate of Chemical Sciences,
Soloviev S.O., Doctor of Chemical Sciences,
Kapran A.Yu., Candidate of Chemical Sciences,
Strizhak P.E., Corresponding Member of NASU, Doctor of Chemical Sciences
L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kiev
31, Nauki Ave., 03028 Kiev, Ukraine, e-mail: kosmambetova@ukr.net

Deep Oxidation of Methane over Multicomponent CoO Based Catalysts on Ceramic Monoliths

Multicomponent CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt) catalysts on ceramic monoliths of a honeycomb structure (synthetic cordierite) were shown to be efficient for the deep oxidation of methane. Based on the results of the studying the effect of Al₂O₃ as a second carrier-substrate, the content of CoO, modifying/promoting additives of strontium and cerium oxides, palladium, platinum on catalyst activities, it was found that a 4,9%CoO-4,9%CeO₂-0,1 %Pd/cordierite specimen is optimal for use in catalytic heat generators. The catalyst of this composition, with increased mechanical strength, thermal resistance and resistance to carbonization, provides CO free oxidation of methane in the stoichiometric mixture with oxygen. *Bibl. 33, Fig. 4.*

Key words: methane, deep oxidation, CoO-CeO₂(SrO)-Pd(Pt)-catalysts, monolithic ceramic supports, catalytic heat generators.

References

- Paredes J.R., Diaz E., Diez F.V., Ordonez S. Combustion of methane in lean mixtures over bulk transition-metal oxides: evaluation of the activity and self-deactivation. *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. pp. 86–93.
- Boreskov G.K., Levitskii E.A., Ismagilov Z.R. [Fuel combustion and catalytic heat generators]. [*D.I.Mendeleev J. All-Union Chem. Soc.*]. 1984. 29 (4). pp. 19–25. (Rus.)
- Tereshchenko A.D., Karp I.M., Levaniuk T.A., Marchenko G.S., Izbash V.I., Solyanik V.G., Kolomeev V.N., Redko B.I. [Catalytic Combustion of Fuel as a One Way of Power Installations Environmental Capabilities Rising]. *Ecotechnologii i Resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 2003. Vol. 2. pp. 27–30. (Rus.)
- Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Kuznetsov V.V., Ushakov V.V., Rogov V.A., Ovsyannikova I.A. High-temperature catalysts with a synergetic effect of Pd and manganese oxides. *Catal. Today*. 2006. Vol. 117. pp. 525–535.
- Sibikin Yu.D. [Unconventional and renewable energy sources]. Moscow : IP RadioSoft, 2008. 338 p. (Rus.)
- Simonov A.D., Yazykov N.A., Dubinin Yu.V. [Efficient combustion of methane in the fluidized bed of catalyst]. *Chimiya v interecah ustoychivogo razvitiya [Chemistry for Sustainable Development]*. 2013. Vol. 21. pp. 173–178. (Rus.)
- Alkhazov T.G., Margolis L.Ya. [Deep catalytic oxidation of organics]. Moscow : Khimiia, 1985. 192 p. (Rus.)
- Li Z., Hoflund B. A review on complete oxidation of methane at low temperatures. *J. Natural Gas Chem.* 2003. Vol. 12. pp. 153–160.
- Gelin P., Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts : A review. *Appl. Catal. B*. 2002. Vol. 39. pp. 1–37.
- Chen J., Arandiyani H., Gao X., Li J. Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catal. Surv. Asia*. 2015. Vol. 19. pp. 140–171.
- Matam S.K., Aguirre M.H., Weidenkaff A., Ferri D. Revisiting the problem of active sites for methane combustion on Pd/Al₂O₃ by operando XANES in a lab-scale fixed-bed reactor. *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. pp. 9439–9443.
- Hayes R.E., Kolaczkowski S.T., Li P.K.C., Awdry S. The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers. *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. pp. 4815–4835.
- Kylhammar L., Carlsson P.-A., Skoglundh M. Sulfur promoted low-temperature oxidation of methane over ceria supported platinum catalysts. *J. Catal.* 2011. Vol. 284. pp. 50–59.
- Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Pakharukov I.Y., Zaikovskiy V.I., Kriventsov V.V., Parmon V.N. Platinum nanoparticles on Al₂O₃: correlation between the particle size and activity in total methane oxidation. *J. Catal.* 2009. Vol. 268. pp. 60–67.
- Fouladvand S., Skoglundh M., Carlsson P.-A. A transient in situ infrared spectroscopy study on methane oxidation over supported Pt catalysts. *Catal. Sci. & Technology*. 2014. Vol. 4. pp. 3463–3473.
- Navarro R.M., Peca M.A., Fierro J.L.G. Methane oxidation on metal oxides – Metal oxides. Chemistry and applications. Edited by J.L.G. Fierro, 2006. pp. 463–482.
- Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. Influence of the mobility of oxygen on the reactivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃ perovskites in methane oxidation. *Kinetika i Kataliz.* 2011. 52 (3). pp. 410–418. (Rus.) [*Kinetics and Catalysis*. 2011. Vol. 52, Iss. 3. pp. 401–408. (Engl. Transl.)]
- Shaskolskaya M.P. Crystallography. Moscow : Vysshaya Shkola, 1984. 376 p. (Rus.)
- Kadenatsi B.M., Spiridonov K.N., Shibanova M.D. Spectral study of a cobalt chromium oxide catalyst. *Kinetika i Kataliz. [Kinetics and Catalysis]*. 1978. 19 (5). pp. 1259–1263. (Rus.)
- Chen J., Zhang X., Arandiyani H., Peng Y., Chang H., Li J. Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts. *Catal. Today*. 2013. Vol. 201. pp. 12–18.
- Margolis L.Ya., Krylov O.V. Some features of catalysts for deep oxidation – Problems of kinetics and catalysis. Deep catalytic oxidation of hydrocarbons. Moscow : Nauka, 1981. pp. 120–124. (Rus.)
- Li W., Lin Y. A novel spinel-type Co/Mn catalyst for methane oxidation at low temperatures. *Chem. Lett.* 2002. Vol. 31. pp. 84–85.
- Kantserova M.R., Gavrilenko K.S., Kosmambetova G.R., Ilyin V.G., Orlyk S.N. Deep oxidation of methane over nano-sized ferrites with spinel structures. *Teoret. i eksperim. Khimiya [Theoretical and Experimental Chemistry]*. 2003. 39 (5). pp. 310–316. (Rus.) *Theor. Exp. Chem.* 2003. Vol. 39, Issue 5. pp. 322–329 (Engl. Transl.29)
- Tretyakov Yu.D., Lepis H. Chemistry and technology of solid-phase materials. Moscow : Izdatelstvo Moskovskogo Gosudarstvennogo Universiteta, 1985. 256 p. (Rus.)
- Wang D., Kang Y., Doan-Nguyen V., Chen J., Küngas R., Wieder N.L., Bakmutsky K., Gorte R.J., Murray C.B. Synthesis and oxygen storage capacity of two dimensional ceria nano-crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. pp. 4378–4381.
- Fan X., Li L., Jing F., Li J., Chu W. Effects of preparation methods on CoAlO_x/CeO₂ catalysts for methane catalytic combustion. *Fuel*. 2018. Vol. 225. pp. 588–595.
- Kantserova M.R. M.R., Orlik S.N. Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation. *Kinetika i Kataliz.* 2007. 48 (3). pp. 438–453. (Rus.) [*Kinetics and Catalysis*]. 2007. Vol. 19, Iss. 3. pp. 414–429. (Engl. Transl.)]
- Marion M.C., Garbowski E., Primet M. Physico-chemical properties of copper oxide loaded alumina

- in methane combustion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990. Vol. 86. pp. 3027–3032.
29. Soloviev S.O., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of CeO₂ and Al₂O₃ on the activity of Pd/Co₃O₄/cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions (CO/NO/C_nH_m). *J. Environ. Sci.* 2012. Vol. 24. pp. 1327–1333.
30. Zhang S., Liu S., Zhu X., Yang Y., Hu W., Zhao H., Qu R., Zheng C., Gao X. Low temperature catalytic oxidation of propane over cobalt-cerium spinel oxides catalysts // *App. Surf. Sci.* 2019. Vol. 479. pp. 1132–1140.
31. Liu Y., Jia L., Hou B., Sun D., Li D. Cobalt aluminate-modified alumina as a carrier for cobalt in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A.* 2017. Vol. 530. pp. 30–36.
32. Tang L., Yamaguchi D., Leita B., Sage V., Burke N., Chiang K. The effects of oxidation-reduction treatment on the structure and activity of cobalt-based catalysts. *Catal. Commun.* 2015. Vol. 59. P. 166–169.
33. Taguchi M., Nakane T., Hashi K., Ohki S., Shimizu T., Sakka Y., Matsushita A., Abe H., Funazukuri T., Naka T. Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate. *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. pp. 7167–7176.

Received April 20, 2019