

УДК 542.924:547.211+542.973

## Влияние подвижности кислорода сложного оксидного носителя на механизм парциального окисления метана

Е. Л. Губанова, А. Ван Вин, К. Миродатос, В. А. Садыков, Н. Н. Сазонова

*ЕЛЕНА ЛЕОНИДОВНА ГУБАНОВА — аспирантка Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН) и Института исследований катализа и окружающей среды Лиона. Область научных интересов: реакции окисления углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта и их математическое моделирование.*

*АНДРЕ ВАН ВИН (A. VAN VEEN) — доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник Института исследований катализа и окружающей среды (г. Лион, Франция). Область научных интересов: кинетика и механизм гетерогенных каталитических реакций, математическое моделирование, мембранный катализ.*

*КЛОД МИРОДАТОС (C. MIRODATOS) — профессор, доктор философии по химии, руководитель лаборатории Института исследований катализа и окружающей среды (г. Лион, Франция). Область научных интересов: гетерогенный катализ, водородная энергетика и защита окружающей среды.*

*ВЛАДИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ САДЫКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИК СО РАН. Область научных интересов: химия твердого тела, гетерогенный катализ, научные основы приготовления катализаторов и материаловедение, катализ в энергетике, топливные элементы.*

*НАТАЛИЯ НИКОЛАЕВНА САЗОНОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИК СО РАН. Область научных интересов: кинетика и механизм гетерогенных реакций окисления.*

630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН, E-mail sadykov@catalysis.ru

### Введение

В среднесрочной перспективе доступность природного газа в сравнении с нефтяными ресурсами стимулировала развитие технологий переработки этого сырья в ценные продукты [1]. В промышленности из природного газа получают синтез-газ (смесь СО и Н<sub>2</sub>), который перерабатывают в продукты с высокой стоимостью (спирты, синтетическое топливо, аммиак).

Получение синтез-газа в эндотермическом процессе паровой конверсии метана характеризуется высокой капиталоемкостью и низкой энергетической эффективностью [2, 3]. Энергетически более эффективен экзотермический процесс парциального окисления природного газа [4]. Кроме того, при использовании в качестве окислителя кислорода получается синтез-газ с соотношением Н<sub>2</sub>/СО близким к двум, более подходящий для синтеза метанола или жидких топлив [3].

Для каталитического процесса парциального окисления метана в синтез-газ были предложены два маршрута реакции [5—7]:

1) полное окисление части метана до СО<sub>2</sub> и воды с последующей паровой и углекислотной конверсией остающихся молекул метана;

2) прямой маршрут пиролиза — селективного окисления природного газа.

При реализации первого маршрута весь кислород с большим тепловыделением вырабатывается в узкой начальной зоне каталитического слоя, затем температура сильно падает в основной части слоя за счет эндотермических реакций паровой и углекислотной конверсии метана. Очевидно, что высокие температуры на входе и эффективный теплоперенос вдоль слоя катализатора в эндотермической зоне представляют серьезные проблемы в плане обеспечения стабильности катализатора и конструкции реактора. В этой связи представляет интерес разработка реакторов, работающих при малых временах контакта, в которых процесс получения синтез-газа протекает по схеме пиролиза — прямого окисления [8—10]. Исследования последнего времени показывают, что при использовании в качестве активного компонента благородных металлов (платины, родия), нанесенных на сложные оксиды со структурой флюорита (Ce—Zr—Me—O, Me = Pr, Gd, La), может быть реализован маршрут прямого окисления метана в синтез-газ [11, 12]. Вопрос о влиянии на механизм реакции таких факторов, как подвижность кислорода решетки

оксидных носителей или короткоживущих поверхностных соединений, остается предметом дискуссий. Одной из причин ограниченности знаний о взаимосвязи структуры активного компонента с активностью катализатора является сложность изучения механизма реакций при малых временах контакта и высоких температурах. В реакторах обычного типа часто не удается получить достоверные выводы вследствие влияния тепло- и массопереноса даже в случае разбавленных смесей и высокой скорости подачи. С другой стороны, применение спектроскопических методов (ИК-спектроскопия и пр.) ограничивается интенсивным излучением образцов при рабочих температурах и предельно малыми временами жизни поверхностных промежуточных соединений.

Импульсный метод исследования динамики выделения продуктов при подаче импульсов реагентов в вакууме — ТАП (ТАР — temporal analysis of products) представляется одним из наиболее перспективных подходов для изучения механизма реакции [13, 14]. Этот метод позволяет оценить влияние степени окисленности катализатора на его активность в окислении метана по прямому маршруту, что очень затруднительно для быстрых стадий при атмосферном давлении. Метод ТАП позволяет фиксировать определенную степень окисленности катализатора и затем тестировать его реакционную способность с помощью малых импульсов метана, практически не влияющих на состояние поверхности. Вследствие малых количеств реагентов в импульсе, методом ТАП можно изучать влияние степени окисленности поверхности без осложняющих эффектов тепловыделения. Данные ТАП должны анализироваться вместе со стационарными характеристиками активности катализаторов при атмосферном давлении и с данными нестационарных релаксационных экспериментов при замене потока одной смеси на другую [15].

До настоящего времени метод ТАП применялся только для исследования порошкообразных катализаторов, размещенных в виде тонких слоев между слоями инертных частиц [13, 14]. Для процесса парциального окисления природного газа при малых временах контакта были предложены блочные катализаторы, в которых активный компонент нанесен тонким слоем на стенки керамического или металлического носителя. Методика нанесения активного компонента (например, металлов платиновой группы) даже на такой относительно инертный носитель как корунд или диоксид циркония существенно влияет на его дисперсность и реакционную способность. Еще в большей степени взаимодействие активного компонента с носителем проявляется при их сложном химическом составе [12]. Для описания кинетики парциального окисления метана в синтез-газ при малых временах контакта для блочных катализаторов было предложено использовать отдельные малые структурные элементы блоков, например, треугольные каналы (полые трехгранные призмы) небольшой длины [16]. Это позволяет, вследствие малого количества нанесенного катализатора, минимизировать и контролировать градиенты температуры по каналу и обеспечить опреде-

ленный режим течения газа по каналу. В определенной степени конструкция такого структурного элемента близка к реактору Фордзатти [17], где слой катализатора имеет форму кольца на поверхности внутренней инертной керамической трубки, а узкое межтрубное пространство омывается потоком газа. Однако реактор Фордзатти использовали только для определения в стационарных условиях кинетических параметров окисления углеводородов при атмосферном давлении.

Данная серия работ представляет собой первые результаты применения метода ТАП и релаксационных исследований для изучения механизма реакции парциального окисления метана на сложном активном компоненте Pt/Ce—Zr—Me—O (Me = Gd, Pr) в составе блочного катализатора. Физико-химические и каталитические свойства порошкообразных катализаторов были ранее детально исследованы и описаны [11, 18—22].

В первую очередь было исследовано окисленное состояние поверхности катализаторов. Это важно и для изучения процессов на входе в блочные катализаторы, где наблюдаются максимальные концентрации кислорода, температуры и катализатор работает с максимальной нагрузкой. При низкой первичной селективности парциального окисления метана конечная степень превращения метана будет определяться эндотермическими процессами паровой и углекислотной конверсии непрореагировавшего с кислородом метана. В адиабатических условиях эти процессы контролируются достаточно медленным теплопереносом из входной части слоя, что требует больших размеров реактора. Поскольку адсорбция кислорода протекает существенно быстрее, чем превращение метана на поверхности [23], очевидно, что во входной части слоя активный компонент будет находиться в основном в окисленном состоянии. Таким образом, первый критерий выбора активного компонента для катализатора процесса парциального окисления метана при малых временах контакта заключается в высокой первичной селективности по СО при окисленном состоянии поверхности.

### **Экспериментальная часть**

Приготовление сложных оксидов типа флюорита  $Pt_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O_x$  и  $Gd_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O_x$  с помощью модифицированного метода Пекини описано ранее [18—22]. Выбор данных составов обусловлен существенным различием подвижности кислорода в их решетке, оцененной с помощью метода динамического изотопного обмена [11, 21, 22]. После разложения на воздухе комплексов катионов металлов со сложными эфирами полиэтиленгликоля и лимонной кислоты образцы прокаливали на воздухе при 500 °С в течение 4 ч. Полученные порошки использовали для нанесения слоев на отдельные каналы корундового носителя (см. ниже) и в качестве носителя для дисперсных Pt-катализаторов. Платину наносили методом пропитки по влагоемкости из раствора  $H_2PtCl_6$  с последующей сушкой и прокалкой в течение 2 ч при 500 °С.

Отдельные структурные элементы блочных катализаторов были вырезаны из блочного носителя ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) сотовой структуры, прокаленного при 1300 °С (удельная поверхность 3 м<sup>2</sup>/г) в виде треугольных каналов длиной 10 мм с толщиной стенки 0,2 мм и стороной треугольника 2,33 мм [16]. Порошки смешанных оксидов  $\text{Pr}_{0,3}\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_x$  и  $\text{Gd}_{0,3}\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_x$  пептизировали в растворе слабой азотной кислоты (рН ~ 3) с добавлением 3%(масс.) полиэтиленгликоля в качестве ПАВ при ультразвуковой обработке (диспергатор Т-25) до получения стабильного золя с концентрацией твердой фазы 10%(масс.). Каналы многократно пропитывали золем с промежуточным прокаливанием при 900 °С на воздухе после каждого нанесения, пока содержание нанесенного оксида не достигало 8—10%(масс.). Платину (1,4%(масс.)) наносили пропиткой по влагоемкости из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с последующей сушкой и прокалкой на воздухе при 900 °С.

Прочность связи кислорода с поверхностью образцов была охарактеризована с помощью метода термопрограммированной десорбции (ТПД). 20 мг порошка активного компонента размещали в изотермической зоне высокотемпературного реактора ТАП между слоями дробленого кварца (фракция 0,25—0,5 мм).

В том же реакторе исследовали каталитическую активность отдельных структурных элементов длиной 10 мм в условиях динамического вакуума. Во всех экспериментах в качестве газа сравнения использовали аргон. Перед проведением экспериментов образцы нагревали до 800 °С и обрабатывали импульсами смеси  $\text{O}_2/\text{Ar}$  для удаления остаточного углерода. Оценка каталитических свойств образцов была проведена при 700 °С при подаче импульсов смесей  $\text{O}_2/\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  с соотношением компонентов 1:1 для каждой смеси. Сначала подавали импульс кислорода, затем импульс метана с коротким интервалом (режим так называемой прокачки-тестирования). Соотношение между импульсами кислорода и метана было таким, чтобы подавать вдвое большее количество метана при размере импульсов в интервале  $4,1 \cdot 10^{15}$ — $6,8 \cdot 10^{15}$  молекул. Перед проведением экспериментов по ТПД кислорода образец был обработан импульсами смеси  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (размер импульса  $3,6 \cdot 10^{14}$ — $2,4 \cdot 10^{15}$  молекул) до достижения динамического насыщения при каждой температуре. После этого температуру снижали до 250 °С, продолжая подачу импульсов. Перед началом термопрограммированного разогрева со скоростью 20 °С/мин образец выдерживался 10 мин в высоком вакууме для удаления слабосвязанного кислорода. Для анализа состава откликов использовался квадрупольный масс-спектрометр с непрерывным контролем масс 32 ( $\text{O}_2$ ), 16 ( $\text{CH}_4$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 28 ( $\text{CO}$ ), 2 ( $\text{H}_2$ ) и 40 ( $\text{Ar}$ ). Отклики  $\text{CO}$  были получены из анализа ионных токов  $m/e = 28$  за вычетом вклада от ионизированных фрагментов молекул  $\text{CO}_2$  после соответствующего разложения ионных токов от данных молекул в соответствии со схемой их фрагментации.

Данные по стационарной каталитической активности при атмосферном давлении и малых временах контакта

были получены в проточных кварцевых реакторах по методикам, детально описанным ранее [12, 16]. Концентрации компонентов определяли хроматографически и с помощью инфракрасных абсорбционных датчиков на  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , кондуктометрического датчика на кислород и полярографического датчика на водород. Предварительная тренировка образцов проводилась в потоке  $\text{O}_2$  при 700 °С в течение часа.

Релаксационные эксперименты при атмосферном давлении проведены на той же установке в кварцевых реакторах малого объема. После тренировки кислород вытесняли потоком гелия (контроль по нулевой линии на кислородном датчике), затем поток гелия заменяли на реакционную смесь нужного состава. Состав смеси непрерывно анализировался. Контрольные эксперименты с загруженным в реактор одноканальным фрагментом корундового носителя показали, что при расходах газа до 30 л/ч время продувки системы не превышает 2—4 с.

## Результаты и обсуждение

### Стационарные каталитические характеристики

Исследованные катализаторы в интервале 650—800 °С при стехиометрическом соотношении метан/кислород в исходной смеси ( $\text{CH}_4$  4,5—20%) и временах контакта 4—15 мс обеспечивали полное превращение кислорода. Конверсия метана и селективность по синтез-газу изменялись в широких пределах в зависимости от условий процесса и природы катализатора. В табл. 1 приведены данные по активности и селективно-

Таблица 1

#### Влияние температуры на конверсию и селективность парциального окисления метана в импульсном режиме.

Состав импульса: 7%  $\text{CH}_4$ , 3,5%  $\text{O}_2$ , остальное аргон; время контакта 15 мс

$t$ , °С	Конверсия, %	Селективность по $\text{CO}$ , %	Селективность по $\text{H}_2$ , %	$\text{H}_2/\text{CO}$
Pt/PrCeZrO				
650	52,9	43,5	72,5	2,5
700	60,6	60,6	81,8	2,1
750	72,9	74,9	89,6	2,0
800	87,6	81,8	94,1	2,0
Pt/GdCeZrO				
650	35,7	9,6	27,6	4,3
700	57,8	41,5	70,4	2,6
750	83,9	73,7	90,8	2,2
800	94,5	83,5	95,3	2,1

сти для катализаторов при времени контакта 15 мс и исходном составе смеси 7%CH<sub>4</sub> + 3,5% O<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>. В области меньших температур конверсия метана и селективность по СО выше для образца, допированного празеодимом. При температурах ~800 °С конверсия метана и селективность по СО и водороду для обоих образцов приближаются к равновесным значениям. Отношение H<sub>2</sub>/СО при пониженных температурах выше равновесного значения 2 и приближается к нему с ростом температуры, что, возможно, связано с преимущественным окислением СО в СО<sub>2</sub> за счет более сильного удерживания СО на поверхности катализатора, в то время как водород легко десорбируется в газовую фазу. При высоких температурах отношение H<sub>2</sub>/СО приближается к равновесному [16].

Катализатор, допированный гадолинием, в стационарных условиях более активен в области низких температур, что отражается в доминировании процесса полного окисления и меньшей селективности по СО и H<sub>2</sub>. Данные динамического изотопного обмена указывают на более высокую подвижность кислорода в решетке сложного оксида, промотированного празеодимом [21]. В определенной мере эти результаты неожиданны и показывают достаточную сложность механизма реакции и наличие форм поверхностного кислорода, различных по прочности связи, подвижности и реакционной способности. Очевидно, что эти аспекты могут быть выяснены с помощью нестационарных кинетических методов, в первую очередь, ТАП.

#### Изучение методом ТАП реакции парциального окисления метана

##### Десорбция кислорода в условиях динамического вакуума

Применение метода ТАП для катализаторов со значительной кислородной емкостью встречается с рядом проблем. Катализаторы, содержащие платину, прочно адсорбируют кислород, что не позволяет получить хорошо выраженные отклики на импульс кислорода при малых покрытиях. При достаточно высоких покрытиях кислород медленно десорбируется и появляется так называемый «фонный эффект»: десорбция проявляется как непрерывный, очень медленно угасающий шлейфовый сигнал выше фона. Такая медленная десорбция в вакууме изменяет степень окисленности поверхности и не позволяет достичь полного насыщения поверхности кислородом, которое может быть реализовано в условиях равновесия с кислородом газовой фазы при определенном давлении. Тем не менее, возможно динамическое насыщение поверхности катализатора кислородом в зависимости от размера и частоты подачи импульсов. В условиях равновесия скорость десорбции кислорода равна скорости его адсорбции при импульсной подаче, определенной как отношение количества кислорода, адсорбированного из импульса, к интервалу времени между двумя импульсами.

Для оценки прочности связи кислорода с поверхностью и его подвижности были проведены эксперименты

по ТПД. Соответствующие ТПД-профили выделения кислорода после динамического насыщения поверхности образца при различных температурах приведены на рис. 1. При допировании образца гадолинием наблюдается низкотемпературная десорбция кислорода, а при допировании празеодимом заметное выделение кислорода начинается выше 350 °С. Таким образом, при допировании церий-циркониевого смешанного оксида гадолинием появляются более реакционноспособные слабосвязанные формы кислорода, которые должны в первую очередь участвовать в переносе кислорода по поверхности носителя к платине. В то же время, общее количество десорбированного кислорода и интенсивность десорбции при высоких температурах больше для образца, промотированного празеодимом. Это коррелирует с большей подвижностью кислорода для данного образца, оцененной с помощью метода изотопного гетерообмена кислорода в динамических условиях [11, 21]. В условиях динамического насыщения более высокая подвижность кислорода решетки за время обработки обеспечивает более глубокое проникновение кислорода в частицы флюоритоподобного носителя, что отражается в его большей эффективной емкости по кислороду. Следует отметить, что метод динамического изотопного

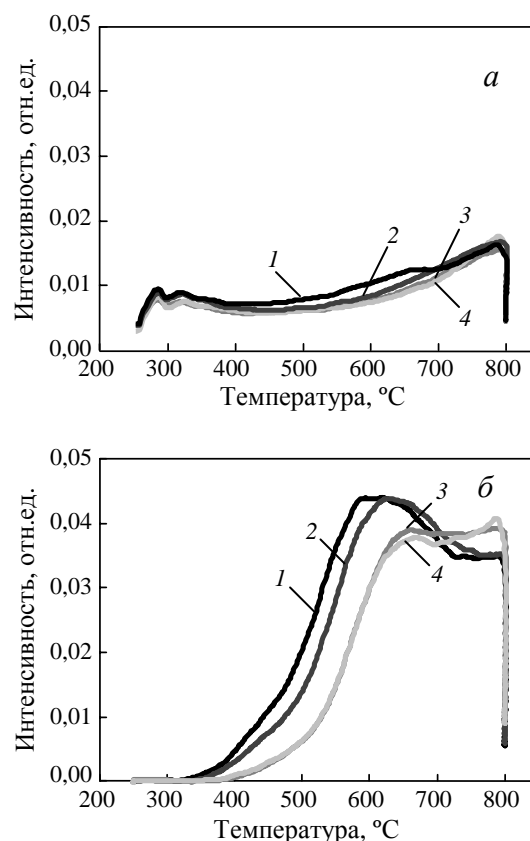


Рис. 1. Кривые термодесорбции кислорода для образцов, допированных гадолинием (а) или празеодимом (б), после их динамического насыщения кислородом при разных температурах:

1 — 550 °С; 2 — 600 °С; 3 — 650 °С; 4 — 700 °С

обмена [11, 20—22] не позволил обнаружить слабосвязанную форму кислорода на поверхности образца, допированного гадолинием. Эта форма достаточно наглядно проявляется в виде интенсивного плеча при  $\sim 250$  °С на основном пике с максимумом при  $\sim 280$ — $290$  °С в спектре термопрограммированного восстановления водородом для промотированных платиной образцов данной серии [21]. Для образца, допированного празеодимом, это плечо практически отсутствует и интенсивность основного пика ТПВ в несколько раз больше, чем в случае гадолиния.

Оба катализатора достаточно активны и селективны в парциальном окислении метана при температурах выше  $600$  °С [18—20]. Очевидно, в этих условиях происходит десорбция кислорода с поверхности катализатора, что не позволяет достичь постоянного покрытия поверхности кислородом или его насыщения. С другой стороны, именно подвижность кислорода решетки флюоритоподобных оксидов представляется одним из важнейших факторов повышения активности нанесенной платины в реакции парциального окисления метана до СО в сравнении с инертными носителями.

Для выработки подхода к оценке реакционной способности катализатора в зависимости от его степени окисленности выделим три различных состояния поверхности.

1. «Вакуумированная» (обезгаженная) поверхность достаточно легко достигается обработкой в вакууме при высокой температуре, когда без восстановителя удаляется максимально возможное количество кислорода. Такая поверхность может моделировать состояние катализатора в отсутствие кислорода.

2. «Окисленное» состояние в условиях экспериментов ТАП достигается при динамическом насыщении. Это состояние может моделировать лобовой слой на входе в катализатор, где концентрация кислорода в смеси максимальна. Очевидно, что низкая селективность превращения метана до СО и  $H_2$  при окисленном состоянии катализатора будет приводить к высоким перегревам. Однако, поскольку реальная реакционная смесь содержит метан, а температура на входе может превышать  $1000$  °С [23], очевидно, что полностью окисленное состояние редко реализуется на практике.

3. При обработке катализатора большой серией импульсов кислорода и метана, подаваемых последовательно в отношении 1:2, достигается стационарная активность. Такая обработка в наибольшей степени приближает состояние поверхности катализатора к «рабочему состоянию» в процессе парциального окисления метана при атмосферном давлении. «Рабочее состояние» (РС) не тождественно с традиционным стационарным, которое достигается при длительном контакте катализатора с потоком реакционной смеси постоянного состава при определенной температуре и давлении.

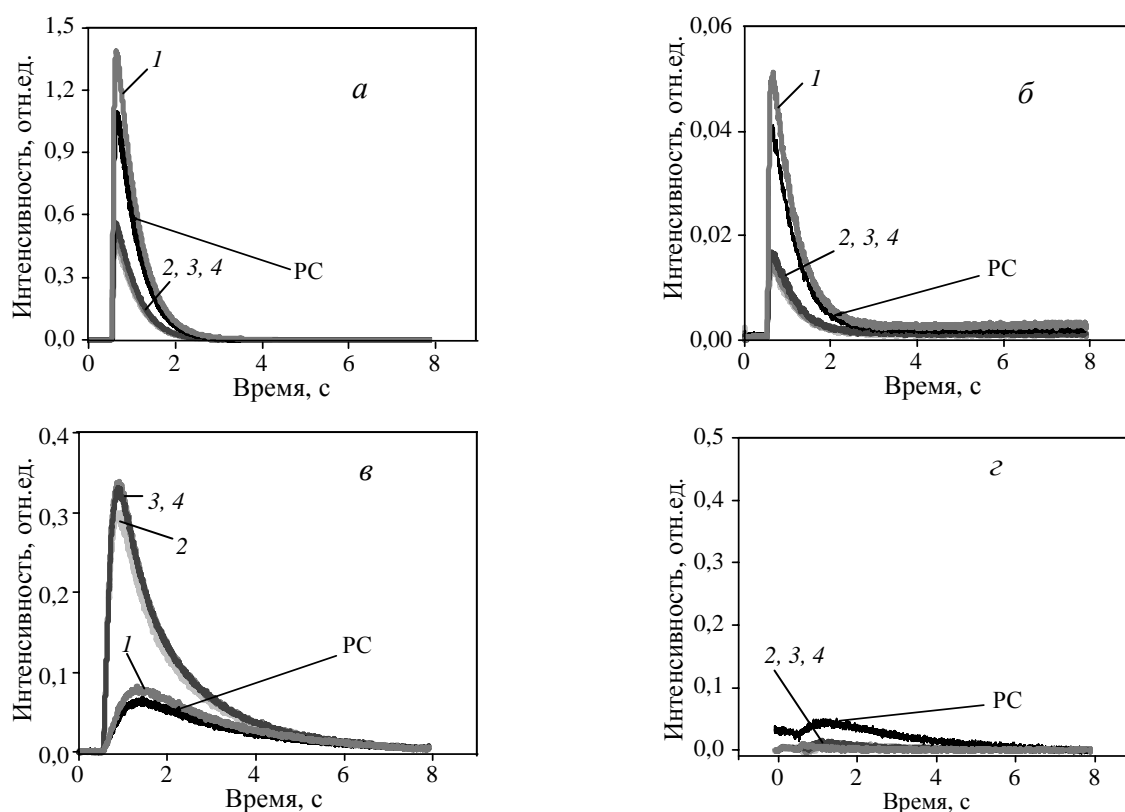
Изучение влияния небольших отклонений поверхности от «рабочего» состояния дает информацию о механизме реакции. Изменения состояния поверхности ката-

лизатора могут быть достигнуты при подаче импульсов кислорода на катализатор в «рабочем» состоянии. Данная стратегия эксперимента была реализована при исследовании структурированных элементов блочных катализаторов, содержащих активный Pt слой на церий-циркониевом сложном оксиде, допированном Pr или Gd. «Рабочее» состояние достигалось при подаче серии импульсов кислорода (1 часть) и метана (2 части) с интервалом  $0,5$  с (серии прокачка-проба). Различное состояние окисленности катализатора обеспечивали подачей разного числа импульсов кислорода. Для оценки реакционной способности каталитической поверхности использовали характеристики первых 24 импульсов в режиме прокачка-проба после окислительной серии. Все эксперименты по окислению метана были проведены при  $700$  °С.

#### *Катализатор, допированный празеодимом*

Отклик поверхности катализатора на метан и продукты его окисления: водород, СО и  $CO_2$ , в зависимости от отклонения от «рабочего» состояния приведены на рис. 2. Интенсивность откликов непревращенного метана (рис. 2а) слабо уменьшается с числом импульсов кислорода. Из снижения интенсивности откликов для водорода и СО (рис. 2б, в) и увеличения интенсивности отклика  $CO_2$  (рис. 2в) следует, что селективность по СО снижается с ростом числа импульсов кислорода, а селективность по продуктам полного окисления растет. Необходимо отметить, что СО образуется достаточно медленно, что следует из затянутого отклика для «рабочего» состояния. Значительная интенсивность отклика СО наблюдается уже при «нулевом» времени. Это выделение СО явно связано с превращением прочно удерживаемых поверхностью фрагментов  $CH_x$ , оставшихся после предыдущего импульса метана в последовательности «прокачка-проба». Хотя не совсем ясно, означает ли слишком медленное выделение СО и, следовательно, недостаточно полное освобождение поверхности катализатора от фрагментов  $CH_x$  в условиях экспериментов ТАП накопление углеродистых отложений и при атмосферном давлении, однако, сам принципиальный факт присутствия фрагментов  $CH_x$  для «рабочего» состояния образца, допированного Pr, не вызывает сомнения.

Результаты, полученные при большом числе импульсов кислорода (50 и 100), показывают, что даже при высокой степени окисленности катализатор позволяет получить стабильный выход водорода. Следует отметить, что во всех случаях образование СО для данного катализатора является достаточно медленным процессом, что возможно связано со стабилизацией фрагментов  $CH_x$  или молекул СО на поверхности вследствие сильного связывания с высокозарядными катионами  $Pr^{4+}$ . Подавление образования преимущественно СО, а не водорода при увеличении степени окисленности поверхности предполагает, что такие фрагменты практически не содержат атомов водорода, т.е. состоят либо из атомов углерода, либо из молекул СО.



**Рис. 2.** Динамика выхода метана (а), водорода (б), CO<sub>2</sub> (в) и СО (г) при подаче импульса метана на поверхность катализатора, предварительно обработанного импульсами кислорода:

Катализатор: 1,4% (масс.) Pt/Pt<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 700 °С; PC — рабочее состояние; 1 — 5 импульсов; 2 — 20 импульсов; 3 — 50 импульсов; 4 — 100 импульсов кислорода

#### Катализатор, допированный гадолинием

Влияние степени окисленности поверхности катализатора на его активность и селективность показано на рис. 3. Значительные отклики для всех продуктов указывают, что образование СО протекает намного быстрее, чем в случае образца, допированного празеодимом. Более того, сравнение формы откликов СО и СО<sub>2</sub> показывает, что СО образуется как первичный продукт, интенсивность сигнала резко увеличивается еще во время прохождения импульса метана. СО<sub>2</sub> образуется более медленно и является вторичным продуктом. Примечательно, что образование Н<sub>2</sub> и СО идет практически параллельно и не наблюдается сигнала СО при нулевом времени. Очевидно, что для катализатора с гадолинием трансформация метана не сопровождается накоплением углеродсодержащих частиц на поверхности. Сравнение этих результатов с ТПД-кривыми кислорода позволяет предположить, что большая скорость превращения фрагментов СН<sub>x</sub> в СО для данного образца обусловлена наличием слабосвязанных форм поверхностного кислорода. Действительно, при увеличении степени окисленности поверхности после подачи 20 импульсов кислорода интенсивность откликов СО и водорода растет. Необходимо отметить, что при этом также появляются «шлейфы» в откликах водорода и СО, что может указы-

вать на разложение кислородсодержащих комплексов типа формиатных или диффузию кислорода из объема катализатора к его поверхности. Для образца, допированного празеодимом, подобные «шлейфы» выделения СО и водорода на частично окисленной поверхности отсутствовали (рис. 2б, г).

Дальнейшее увеличение числа импульсов кислорода значительно снижает интенсивность откликов СО и Н<sub>2</sub> при сильном росте скорости окисления метана. Предварительная подача 100 импульсов кислорода обеспечивает практически полное превращение метана в продукты глубокого окисления. Интересно отметить, что при этом нормированные кривые откликов СО<sub>2</sub> показывают намного более быстрое его образование, что указывает на возможность и другой схемы механизма реакции. Не исключено, что это может быть связано с увеличением покрытия кислородом платины, поскольку насыщение поверхности флюоритоподобного носителя кислородом и низкая подвижность кислорода в решетке данного оксида ограничивают спilloвер кислорода.

#### Влияние интервала между импульсами кислорода и метана

В экспериментах с варьированием интервала между импульсами кислорода и метана исследовали степень протекания процесса спilloвера кислорода. По всей

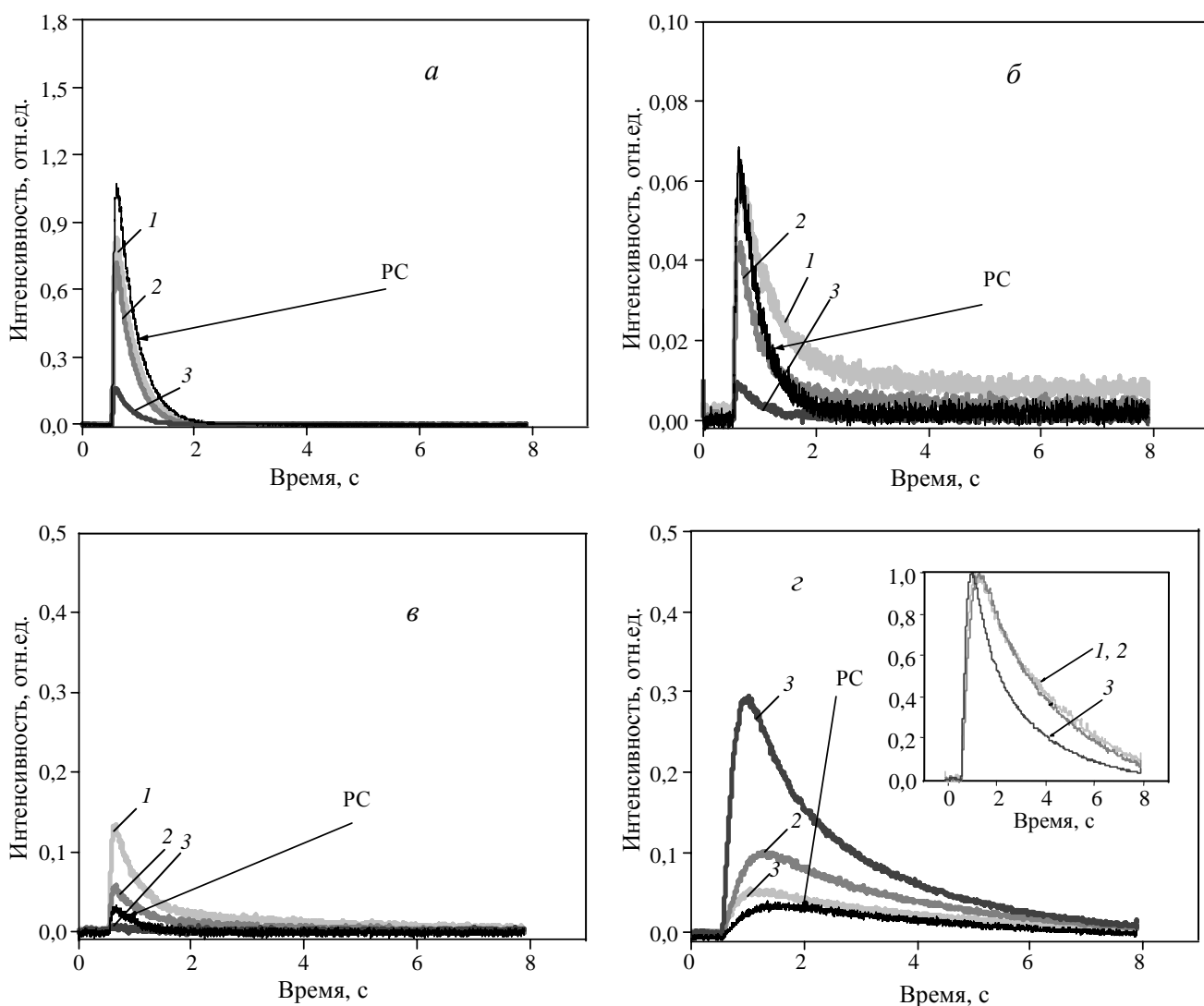


Рис. 3. Отклики метана (а), водорода (б), CO (в) и CO<sub>2</sub> (г) при подаче импульса метана для «рабочего» состояния катализатора после серии из 20—100 импульсов кислорода.

Катализатор: 1,4% (масс.) Pt/Gd<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 700 °С; 1 — 20 импульсов; 2 — 50 импульсов; 3 — 100 импульсов

видимости, спиловер протекает очень быстро для «рабочей» поверхности катализатора. Для уменьшения его скорости увеличивали покрытие кислородом поверхности носителя, вводя дополнительное количество кислорода до снижения селективности по CO. В случае катализатора, допированного Pr, для этого была необходима подача 5 импульсов кислорода, а для системы, допированной Gd, подавали 75 импульсов.

Влияние задержки между импульсами O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> с интервалами 0,1, 0,5 и 1 с было изучено для обоих катализаторов. Рисунки 4 и 5 позволяют сравнить селективность по продуктам в зависимости от интервала между импульсами.

Очевидно, что для катализатора, допированного Gd, селективность по водороду сильно зависит от интервала между импульсами и падает с уменьшением интервала. Для катализатора, допированного Pr, селективность слабо зависит от интервала между импульсами. Воз-

можно, катализатор с Pr, обладает большей стабильностью маршрута парциального окисления вследствие высокой подвижности кислорода решетки и аккумулярования избыточного кислорода в объеме частиц сложного оксида, что компенсирует его повышенную концентрацию в газовой фазе. Чувствительность катализатора с Gd к интервалу между импульсами может быть связана с наличием на поверхности оксидного носителя короткоживущих слабосвязанных форм кислорода, которые после введения импульса кислорода быстро окисляют до CO<sub>2</sub> метан, активированный на платине. Ограниченная подвижность кислорода в решетке сложного оксида с гадолинием сохраняет реакционный кислород на поверхности. Более того, при сокращении интервала между импульсами для образца с празеодимом, наблюдаются резкие пики CO, характерные для первичного продукта и размытые отклики CO<sub>2</sub> вторичного продукта превращения метана.

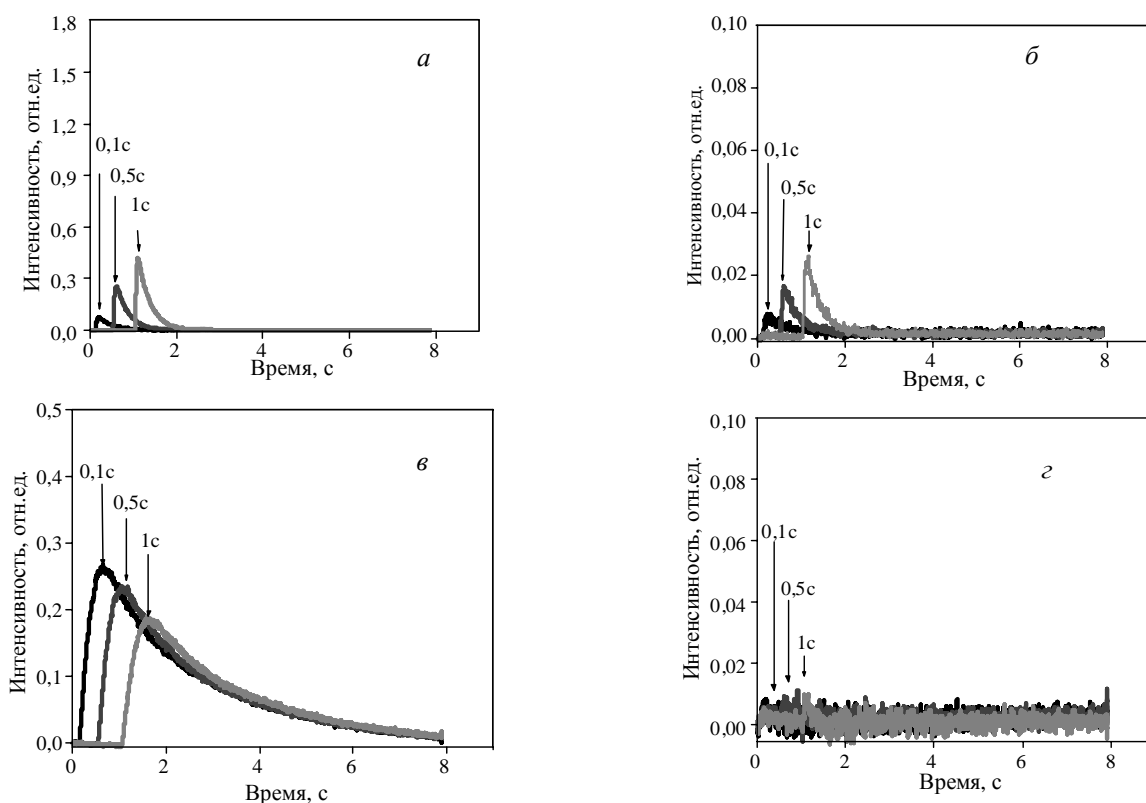


Рис. 4. Влияние времени задержки между импульсами на отклики метана (а), водорода (б),  $\text{CO}_2$  (в) и  $\text{CO}$  (г) при подаче импульса метана на окисленный катализатор:

Катализатор: 1,4% (масс.)  $\text{Pt}/\text{Gd}_{0,3}\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; после подачи серии из 75 импульсов кислорода при  $700^\circ\text{C}$

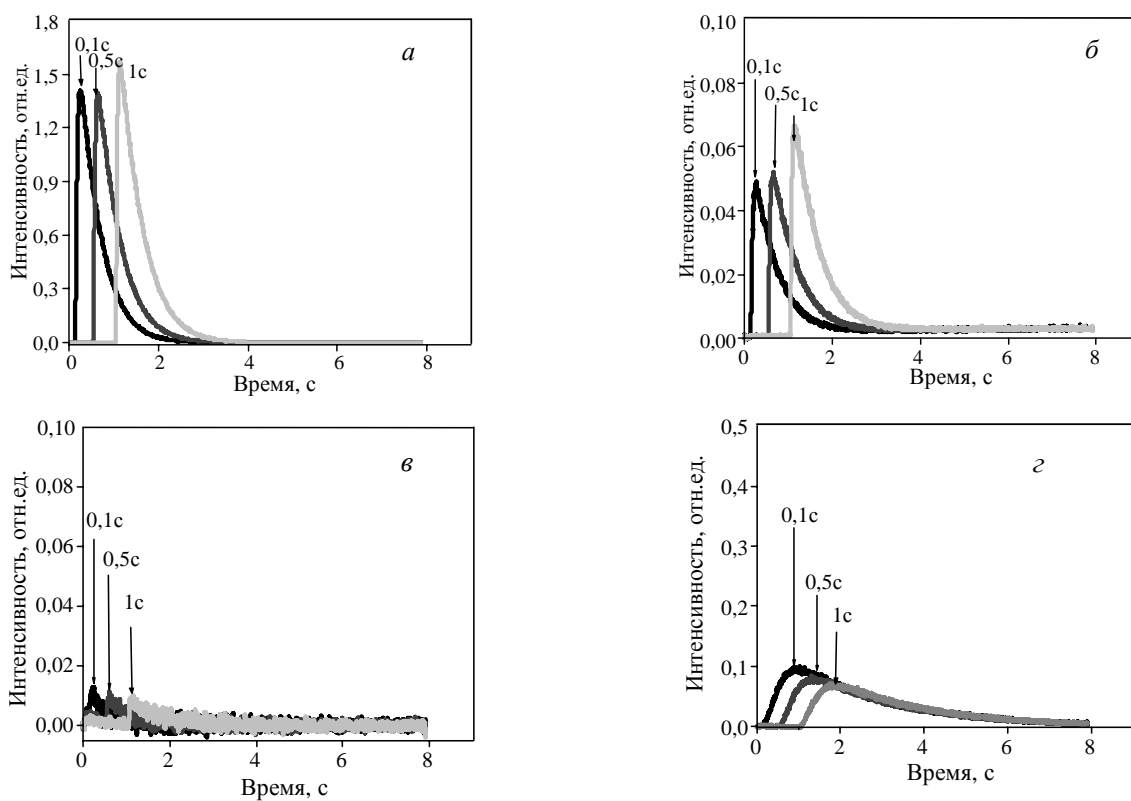


Рис. 5. Отклики метана (а), водорода (б),  $\text{CO}$  (в) и  $\text{CO}_2$  (г) при подаче импульса метана с разными временами задержки:

Катализатор: 1,4% (масс.)  $\text{Pt} / \text{Pr}_{0,3}\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  после подачи серии из 5 импульсов кислорода при  $700^\circ\text{C}$

Приведенная информация показывает, что эффективность катализатора в парциальном окислении  $\text{CH}_4$  определяется соотношением между подвижностью кислорода в решетке и спilloвером кислорода между платиной и носителем. Для катализатора, допированного гадолинием, присутствие умеренного количества кислорода на поверхности платины благоприятствует быстрому образованию  $\text{CO}$ . Поскольку водород быстро выделяется в большинстве случаев (за исключением допированного гадолинием образца при небольших отклонениях степени окисленности поверхности от «рабочего» состояния), можно полагать, что водород преимущественно образуется за счет быстрой диссоциации метана на поверхности платины, не требующей присутствия кислорода. Хотя нельзя априори исключить возможности диссоциации молекул метана за счет взаимодействия с высокозарядными катионами  $\text{Pr}^{4+}$  на поверхности носителя, этот вопрос требует дальнейшего изучения на носителе без платины. С другой стороны, водород и  $\text{CO}$  легко окисляются при высоких покрытиях поверхности кислородом. Подвижность кислорода в решетке носителя, с точки зрения селективности окисления метана до  $\text{CO}$  важна для эффективного отвода избыточного кислорода в объем частиц носителя, что уменьшает покрытие поверхности кислородом. Для оптимального катализатора высокая подвижность кислорода в решетке носителя должна сочетаться с небольшим числом активных

центров на поверхности, способных обеспечивать быстрое окисление фрагментов  $\text{CH}_x$  в  $\text{CO}$ .

### Релаксационные эксперименты

Данные ТАП в условиях динамического вакуума позволяют в первом приближении объяснить различие каталитической активности и селективности промотированных гадолинием или празеодимом катализаторов. Для оценки стационарного состояния поверхности при разных давлениях компонентов были проведены релаксационные эксперименты при атмосферном давлении. Типичные результаты таких экспериментов при  $650^\circ\text{C}$  и времени контакта 15 мс приведены на рис. 6 и 7. Уменьшение времени контакта не дало принципиальных изменений наблюдаемых релаксаций.

Несомненный интерес для понимания механизма реакции представляет прохождение через максимум концентраций водорода и  $\text{CO}$  при достаточно больших (до 600 с) временах релаксации (рис. 6). Существенно более сильное изменение наблюдается для образца, допированного гадолинием, при этом стационарная концентрация  $\text{CO}_2$  — продукта полного окисления, устанавливается за существенно меньшее время. Эти результаты явно указывают на важность некоторой промежуточной степени окисленности поверхности катализатора для образования продуктов парциального окисления метана, что согласуется с данными ТАП. Большая

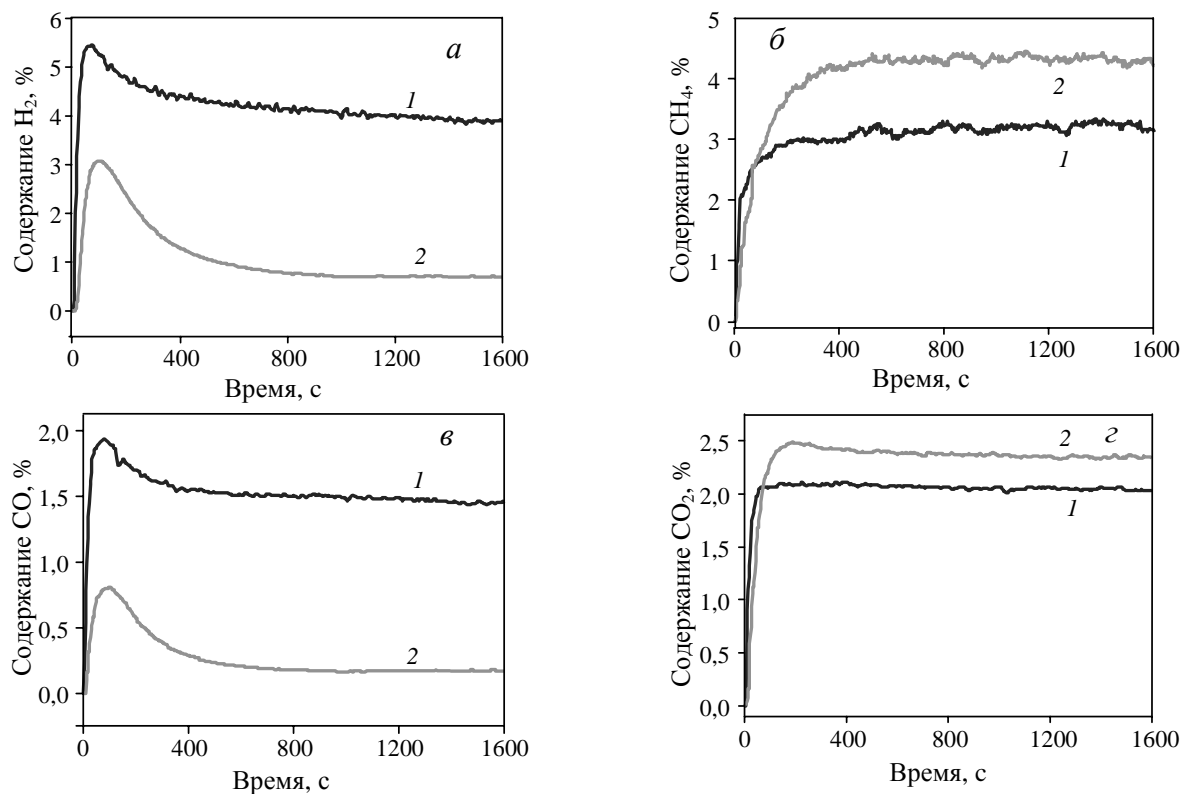


Рис. 6. Динамика изменения концентрации  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CH}_4$  (б),  $\text{CO}$  (в) и  $\text{CO}_2$  (г) в реакции парциального окисления метана для катализаторов, допированных гадолинием или празеодимом.

Смесь  $7\% \text{CH}_4 + 3,5\% \text{O}_2$  в  $\text{N}_2$ , время контакта 15 мс,  $650^\circ\text{C}$ ; 1 — Pt/PrCeZrO; 2 — Pt/GdCeZrO

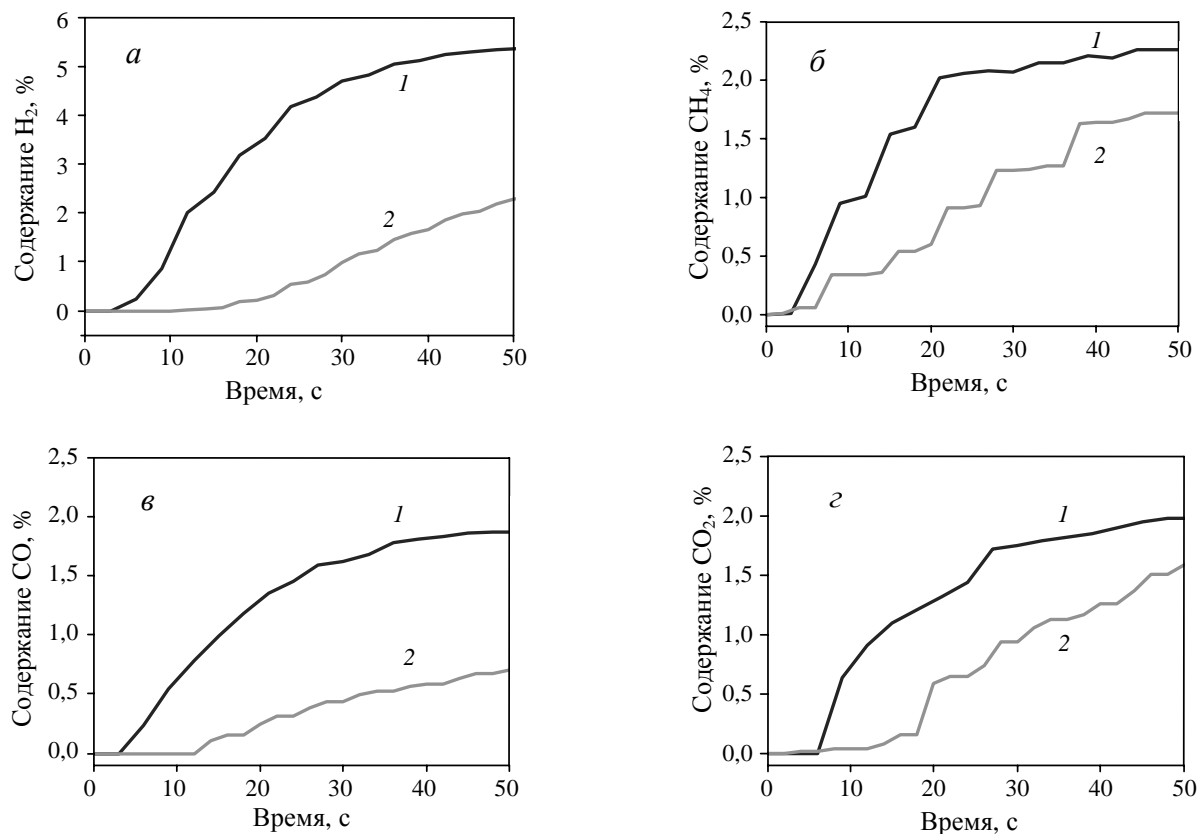


Рис. 7. Динамика изменения концентраций H<sub>2</sub> (а), CH<sub>4</sub> (б), CO (в) и CO<sub>2</sub> (г) на начальном участке.

Подача смеси 7%CH<sub>4</sub> + 3,5%O<sub>2</sub> в азоте на окисленные образцы, время контакта 15 мс, 650 °С; 1 — Pt/PrCeZrO; 2 — Pt/GdCeZrO

подвижность кислорода решетки для образца с празеодимом может быть одним из факторов стабилизации во времени селективности по CO.

Анализ релаксаций на начальном участке (рис. 7) позволяет сделать некоторые выводы о механизме реакции [11] и сопоставить их с данными ТАП. Так, большая задержка в появлении метана в газовой фазе для образца с гадолинием предполагает более сильное удерживание его на окисленной поверхности по сравнению с празеодимом. Это наблюдается и для условий ТАП после подачи 100 импульсов кислорода на «рабочую» поверхность (рис. 3). Для образца, допированного гадолинием, в интервале до 10 с не наблюдается появления CO или H<sub>2</sub> в газовой фазе, зато заметны следовые количества CO<sub>2</sub>. В соответствии с данными ТАП это позволяет предполагать интенсивное окисление молекул метана слабосвязанным кислородом до окисленных комплексов (например, карбонатно-карбоксилатных), разлагающихся с выделением продуктов полного окисления — CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Водород и CO в газовой фазе появляются практически одновременно при временах более 15 с, что можно объяснить как расходом слабосвязанного кислорода, так и разложением поверхностных комплексов типа формиатных.

В свою очередь, для образца с празеодимом появление водорода и CO происходит практически одновременно с метаном и с определенной задержкой появляется CO<sub>2</sub>.

Это означает, что даже на окисленной поверхности данного образца CO образуется в результате первичного процесса пиролиза — прямого окисления метана, а продукты полного окисления — в результате последующего окисления CO и водорода. Эти результаты также хорошо согласуются с данными экспериментов ТАП.

### Заключение

Влияние степени окисленности поверхности на закономерности окисления метана до CO и H<sub>2</sub> на платине, нанесенной на сложные церий-циркониевые оксидные носители типа флюорита, зависит от природы катиона-промотора в носителе. Для систем, допированных празеодимом, при всех исследованных условиях наблюдалось образование CO. Водород выделялся быстро и его количество слабо зависело от степени окисленности образца. Более того, одновременное присутствие кислорода и метана при введении импульсов обоих реагентов с малыми интервалами между импульсами не сопровождается полной потерей селективности по CO и H<sub>2</sub>. На частично восстановленной «рабочей» поверхности образца относительно медленно образуется CO, вероятно, вследствие достаточно прочного удерживания CO или фрагментов CH<sub>x</sub> на поверхности, содержащей высокоза-

рядные катионы празеодима. Для образца, допированного гадолинием, такое удерживание СО не проявляется. Для «рабочего» состояния поверхности обоих образцов интенсивность и скорость выделения водорода сопоставимы, что позволяет предполагать его преимущественное образование за счет диссоциации молекул метана на платине. Для образца с гадолинием при небольшом дополнительном окислении «рабочего» состояния поверхности характерны «затянутые» релаксации выделения водорода, которые могут быть связаны с разложением поверхностных комплексов типа формиатных. В общем случае увеличение степени окисленности поверхности для образца с гадолинием снижает селективность парциального окисления до полного исчезновения СО и H<sub>2</sub>.

При сравнении каталитических характеристик образцов необходимо отметить, что в условиях ТАП в динамическом вакууме абсолютные значения степени окисленности поверхности обоих образцов в «рабочем» состоянии могут существенно различаться, поскольку вследствие постоянной десорбции кислорода при рабочей температуре фиксированное состояние степени окисленности поверхности не может быть обеспечено. С точки зрения механизма реакции необходимо разделять эффекты влияния поверхностного кислорода и кислорода, поступающего одновременно с метаном или при малых задержках между импульсами кислорода и метана. Последнее обстоятельство наглядно показано для образца, допированного гадолинием.

Эксперименты ТАП хорошо согласуются с данными по стационарной активности исследованных образцов и кинетическими релаксационными характеристиками при атмосферном давлении и наглядно демонстрируют эффективность применения данного комплекса методов для изучения механизма парциального окисления метана при малых временах контакта.

Работа выполнена в рамках совместной российско-французской лаборатории по катализу (LEA-313) и поддержана грантом посольства Франции на обучение в аспирантуре для Е.Л. Губановой и проектом РФФИ—CNRS 05-03-34761.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Song C. Catal. Today, 2002, v. 77, p. 17—49.
2. Au C.T., Wang H.Y. J. Catal., 1997, v. 167, p. 337—345.
3. Rostrup-Nielsen J.R. Catal. Today, 1993, v. 18, p. 125—145.
4. Fox III. J.M. Catal. Rev. Sci. Eng., 1993, v. 35, p. 169—212.
5. Horn R., Williams K.A., Degenstein N.J. e. a. J. Catal., 2007, v. 249, p. 380—393.
6. Horn R., Williams K.A., Degenstein N.J. e. a. Chem. Eng. Sci., 2007, v. 62, p. 1298—1307.
7. Horn R., Williams K.A., Degenstein N.J. e. a. J. Catal., 2006, v. 242, p. 92—102.
8. Schmidt L.D., Klein E.J., Leclerc C.A. e. a. Chem. Eng. Sci., 2003, v. 58, p. 1037—1041.
9. Hickman D.A., Schmidt L.D. J. Catal., 1992, v. 138, p. 267—282.
10. Goralski Jr. I. C.T., O'Connor R.P., Schmidt L.D. Chem. Eng. Sci., 2000, v. 55, p. 1357—1370.
11. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Frolova-Borchert Yu.V. e. a. Catal. Today, 2006, v. 117, p. 475—483.
12. Pavlova S.N., Sazonova N.N., Ivanova J.A. e. a. Ibid., 2004, v. 91—92, p. 299—303.
13. Wolf D., Barré-Chassonnery M., Höhenberger M. e. a. Ibid., 1998, v. 40, p. 147—156.
14. Soick M., Buyevskaya O., Höhenberger M. e. a. Ibid., 1996, v. 32, p. 163—169.
15. Mirodatos C., Schuurman Y., van Veen A.C. e. a. Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, v. 167, p. 287—292.
16. Pavlova S., Sazonova N., Sadykov V. e. a. Catal. Today, 2005, v. 105, p. 367.
17. Beretta A., Forzatti P. Chem. Eng. J., 2004, v. 99, p. 219—226.
18. Sadykov V.A., Frolova-Borchert Yu.V., Mezentseva N.V. e. a. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2006, v. 900E, p. O10—O4.1.
19. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A. e. a. Stud. Surf. Sci. Catal., 2002, v. 143, p. 659.
20. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M. e. a. In: New Topics in Catalysis Research. Ed. K. David, McReynolds. NY: Nova Publishers, 2006, p. 97—196.
21. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M. e. a. Solid State Phenomena, 2007, v. 128, p. 239—248.
22. Sadykov V., Mezentseva N., Alikina G. e. a. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007, v. 988, p. QQ06—O4.
23. Vernikovskaya N.V., Bobrova L.N., Pinaeva L.G. e. a. Chem. Eng. J., 2007, v. 134, p. 180—189.