

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Худорожков Александр Константинович

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ И
СТАБИЛЬНОСТЬ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
академик РАН
профессор
Бухтияров В.И.

Новосибирск 2017

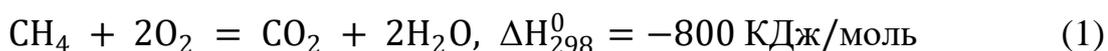
СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1. Влияние предшественника палладия на каталитическую активность	9
1.2. Влияние метода приготовления Pd-катализаторов на каталитическую активность.....	14
1.3. Размерные эффекты в реакции полного окисления метана	16
1.4. Природа и строение активных центров	18
1.5. Кинетика и возможные механизмы реакции полного окисления метана	22
1.6. Изменение активности палладия под воздействием реакционной среды.....	29
1.7. Промотированные палладиевые катализаторы PdO _x /Al ₂ O ₃	45
1.8. Заключение.....	49
Глава 2. Экспериментальная часть	52
2.1. Реактивы	52
2.2. Приготовление растворов-предшественников	52
2.2.1. <i>Приготовление растворов нитратов палладия и платины</i>	52
2.3. Приготовление катализаторов.....	53
2.3.1. <i>Приготовление монометаллических Pd катализаторов на γ-Al₂O₃</i>	53
2.3.3. <i>Приготовление бинарных Pd-Pt катализаторов на γ-Al₂O₃</i>	55
2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов	55
2.5. Каталитические испытания	59
Глава 3. Влияние природы предшественника на каталитическую активность Pd/Al₂O₃... 62	62
Глава 4. Размерные эффекты на Pd/Al₂O₃ катализаторах в реакции полного окисления метана	68
Глава 5. Исследование влияния соотношения Pd:Pt в бинарных катализаторах на активность и стабильность в реакции полного окисления метана	82
Глава 6. Исследование бинарного Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора с оптимизированными характеристиками.....	97
Заключение.....	100
Выводы.....	102
Благодарности.....	103
Список литературы	104

Введение

В настоящее время в развитых странах много внимания уделяется разработке и внедрению новых, экологически-безопасных источников энергии, обеспечивающих уменьшение выбросов токсичных и «парниковых» газов, в частности, за счет перехода на более экономичные - природный газ, биодизель - и экологически чистые виды топлива –водород и т.п.

Реакция полного окисления метана:



является эффективным источником энергии вследствие высокого экзотермического эффекта и широкой распространенности основного источника метана – природного газа. Именно поэтому наблюдается все возрастающее использование природного газа в качестве топлива для автомобильного транспорта. Работающие на природном газе автомобильные двигатели считаются более перспективными по сравнению с традиционными бензиновыми и дизельными двигателями также и с экологической точки зрения, поскольку они обеспечивают более низкий уровень эмиссии углекислого газа и сажи. Разработаны газовые двигатели, которые могут работать как в стехиометрических условиях, так и в условиях большого избытка воздуха, что обеспечивает высокую эффективность и более низкие температуры сжигания топлива, вследствие чего снижается эмиссия оксидов азота.

Вместе с тем в выхлопных газах остается не полностью сгоревший метан – основной компонент природного газа - который является наименее реакционноспособным и наиболее трудно окисляемым из всех углеводородов: энергия С-Н связи в метане имеет наиболее высокое значение ($1662/4=415,5$ кДж/моль). Необходимость удаления метана связана с тем, что парниковый эффект CH_4 на несколько порядков превосходит аналогичную величину для углекислого газа; более того, в биосфере отсутствуют природные консументы метана.

Решением обозначенных проблем является разработка каталитических нейтрализаторов, обеспечивающих как можно более высокую и стабильную активность в окислении метана в низкотемпературной области (300-500 °С) и проявляющих высокую устойчивость к другим компонентам выхлопных газов.

Анализ мировой научной литературы показывает, что наиболее перспективными каталитическими системами, используемыми в полном окислении метана, являются палладий-содержащие катализаторы, обладающие значительно более высокой активностью по сравнению с традиционно используемыми нейтрализаторами на основе платины. Однако существенной проблемой палладия является его низкая стабильность в реакции полного окисления метана. Одним из широко используемых способов повышения как стабильности, так и активности нанесенных палладиевых катализаторов в реакции дожигания CH_4 является введение промотирующих добавок. Было продемонстрировано, что одними из самых эффективных промотированных палладиевых катализаторов являются нанесенные на Al_2O_3 каталитические системы на основе PdO с очень небольшими добавками оксидов платины. Наряду с высокой активностью они обладают существенной устойчивостью к отравляющему действию водяного пара и спеканию частиц в условиях реакции дожигания метана. Однако сложность структуры активных центров таких катализаторов, а также сильная зависимость их активности от дисперсности частиц палладия и содержания платины требует более подробного и комплексного исследования.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между дисперсностью частиц, зарядовым состоянием и каталитическими свойствами палладия, а также выявление модифицирующего влияния платины на активность и стабильность палладийсодержащих катализаторов полного окисления метана.

Научная новизна

В процессе выполнения работы достигнуты следующие оригинальные результаты:

1. Методом *in situ* РФЭС показано, что ключевым фактором, влияющим на каталитические свойства палладия в реакции полного окисления метана, является соотношение $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности образца;

2. Определены оптимальная дисперсность частиц, а также фазовый состав $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающие максимальную активность и стабильность палладийсодержащих катализаторов в реакции полного окисления метана;

Практическая значимость

Представленная работа является частью исследования, направленного на создание высокоэффективных каталитических нейтрализаторов остаточного метана в выхлопе двигателей, работающих на природном газе.

Разработанный в ходе исследования бинарный $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор с оптимизированными дисперсностью частиц палладия и соотношением $\text{Pd}:\text{Pt}$ проявил максимально высокую среди всех изученных в данной работе образцов активность и стабильность в условиях низкотемпературного ($380\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$) окисления в избытке кислорода ($\text{CH}_4:\text{O}_2=1:5$) в лабораторных условиях. Методы и подходы по оптимизации дисперсности частиц палладия и состава бинарных катализаторов, предложенные в настоящей работе, могут быть применены в промышленности с целью приготовления высокоактивных и стабильных нейтрализаторов метана в выхлопе газовых двигателей, обеспечивающих соответствие остаточных концентраций углеводородов требованиям современных стандартов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния используемого в приготовлении катализаторов предшественника палладия (азотнокислый или уксуснокислый палладий (II)) на активность и стабильность $1\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции полного окисления метана при различных температурах;

2. Определение зависимости активности палладиевых катализаторов в целевой реакции от размера частиц активного компонента и поверхностного соотношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ при различных температурах;

3. Выявление влияния объёмного и поверхностного соотношения Pd:Pt в бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах на их активность и стабильность в реакции дожигания CH₄.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке целей и задач работы, синтезировал катализаторы и проводил каталитические эксперименты в реакциях окисления метана. Осуществлял обработку и обсуждение данных физико-химических методов исследования. Занимался сбором и анализом литературных данных, принимал участие в написании научных статей по теме работы, а также докладывал результаты на конференциях и симпозиумах.

Апробация результатов исследования

Результаты работы доложены на 9 российских и зарубежных научных конференциях, по данным диссертации опубликовано 4 статьи и 9 тезисов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 121 странице, содержит 15 таблиц, 40 рисунков и список литературы из 176 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

Наиболее эффективным способом снижения выбросов CH_4 и обеспечения требований по содержанию метана в выхлопных газах (соответствующие перечни предельно допустимых значений суммарных выбросов вредных (загрязняющих) веществ механическими транспортными средствами за ездовой цикл были введены как в странах Евросоюза (правила ЕЭК ООН №49), так и в России (ГОСТ Р 41.49 – 2003)) является каталитическое окисление метана. Этапность введения снижения уровня выбросов в ЕС и РФ приведена в таблице 1.1. Без каталитического дожигания суммарная эмиссия углеводородов при работе двигателя на природном газе обычно составляет около 4 г/кВтч за ездовой цикл, что значительно превышает даже норматив Евро-3. При этом доля автомобилей, использующих природный газ в качестве топлива, в мире неуклонно растёт (таблица 1.2).

Таблица 1.1. Нормативы на предельные значения выбросов за ездовой цикл для большегрузных автомобилей, работающих на природном газе (г/кВтч)

Норматив	Срок введения в ЕС [1]	Срок введения в РФ	CO	CH_4	CH_x	NO_x
Euro 3	2000	2008	5.45	1.60	0.78	5.00
Euro 4	2005	2010	4.00	1.10	0.55	3.50
Euro 5	2009	2014	4.00	1.10	0.55	2.00

Для окисления метана используются катализаторы на основе благородных металлов (платина, палладий и т.п.), а также различные металл-оксидные системы. Последние, как правило, активны в области температур выше 500 °С и обладают достаточно низкой стабильностью, что неприемлемо для проведения очистки выхлопных газов транспортных средств. Например, на катализаторах на основе перовскитов MFeO_3 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) [2] или $\text{CuCe}(\text{La})\text{O}_3$ [3] температуры 50% конверсии метана составляют 450-650 °С, тогда как для алюмопалладиевых катализаторов эти величины находятся обычно в пределах 350-400 °С [4].

Возвращаясь к каталитическим системам на основе благородных металлов, следует отметить, что нанесенные частицы платины, которые хорошо зарекомендовали себя в окислении высших углеводородов и широко используются в нейтрализаторах выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, в окислении метана значительно уступают по активности палладиевым. Поэтому именно палладиевые катализаторы считаются наиболее перспективными для использования в нейтрализаторах выхлопных газов автомобильных двигателей, работающих на природном газе. Однако при высокой начальной активности, они легко дезактивируются и очень чувствительны к содержанию каталитических ядов и водяного пара в реакционной среде.

Таблица 1.2. Статистика роста доли автомобилей, использующих газовые двигатели, в мире с 2004 по 2016 гг.

Год	Всего автомобилей в мире, млн. шт. [5]	Автомобилей с газовыми двигателями, млн. шт. [6]	Доля авто с газовыми двигателями, %
2004	892	4	0.45
2008	992	9.5	0.96
2012	1141	17	1.45
2016	1305	23.5	1.80

Таким образом, основной проблемой палладиевых катализаторов является их низкая стабильность, которая становится еще более серьезной при учете условий функционирования автомобильного нейтрализатора [1]:

1. сравнительно низкие рабочие температуры (обычно не превышающие 500-550 °С);
2. небольшие концентрации метана (0.05-0.10% об.);
3. большие количества водяного пара (10-15% об.) и углекислого газа (до 15% об.);
4. присутствие следовых количеств соединений серы (до 0.0005% об.) и оксидов азота NO_x.

Для повышения эффективности каталитических дожигателей метана в отработавших газах автомобильных двигателей, работающих на природном газе, необходимо провести анализ и последующий учёт факторов, определяющих активность нанесенных палладиевых катализаторов в окислении метана и ее изменение в условиях функционирования автомобильного нейтрализатора, чему и будет посвящена данная глава. Активность палладиевых катализаторов в полном окислении метана зависит от многих факторов, начиная от условий проведения реакции (состава и объемной скорости входящей газовой смеси, давления и температуры, времени контакта и т.п.), состава катализатора и особенностей его приготовления (природы предшественника, содержания палладия, природы носителя, наличия, концентрации и природы промоторов, способа введения палладия и промотирующих добавок, условий сушки, прокаливания и предобработок катализатора), определяющих морфологию, фазовый состав и дисперсность активного компонента и промотора в свежем катализаторе, до качественной и количественной картины изменений катализатора во времени в достаточно жестких условиях дожигания метана под влиянием различных компонентов отработавших газов.

Разработка катализаторов невозможна также без наличия представлений о строении активных центров, кинетических закономерностях и возможных механизмах окисления метана на палладиевых катализаторах, влиянии зарядового состояния Pd на его каталитическую активность, структурной чувствительности, причинах и механизмах дезактивации катализатора.

1.1. Влияние предшественника палладия на каталитическую активность

Наиболее традиционный способ приготовления палладиевых катализаторов заключается в пропитке оксидного носителя (чаще всего Al_2O_3) водным раствором хлорсодержащего предшественника ($PdCl_2 \cdot 2Cl$), за которой следует сушка и прокаливание на воздухе. Однако остаточный хлор не может быть полностью удален с поверхности катализатора в результате как классической

окислительной [7], так и восстановительной термообработок или их комбинации [8], что может значительно снижать активность катализаторов в полном окислении метана по сравнению с катализаторами, полученными из бесхлоридных предшественников. Коммерческие оксидные носители также, как правило, содержат заметные количества хлоридных примесей, то же относится к так называемым бесхлоридным предшественникам. В этой связи проблема влияния остаточного хлора на каталитическую активность является весьма актуальной.

Ингибирующий эффект хлорсодержащих соединений на активность Pd и Pt-катализаторов в окислении метана впервые был обнаружен в [9], причём, степень дезактивации и последующей реактивации катализаторов была сильнее выражена при более низких температурах и условиях, способствующих возникновению сильного взаимодействия благородного металла с носителем. Физико-химические исследования дезактивированных катализаторов позволили связать снижение активности с прочной адсорбцией хлора на центрах активации кислорода [9]. В первом же целенаправленном исследовании влияния примесей хлора, исходно содержавшегося в носителе или оставшегося после разложения предшественника, на каталитическую активность Pd/Al₂O₃ в полном окислении метана в окислительных условиях [7] была показана значительно более низкая активность палладиевого катализатора, полученного из PdCl₂ (Pd-Cl, 2% масс. Cl), по сравнению с катализатором из нитрата палладия (Pd-NO₃, 0.03% масс. Cl), несмотря на значительно более грубую дисперсность последнего (разность в значениях T₃₀ – температуры, при которой достигается конверсия метана 30% - составляла 130 °C). Длительное выдерживание образцов в реакционной среде выравнивало активность двух катализаторов за счет удаления части хлора и значительной активации образца Pd-Cl с течением времени, что было подтверждено и в работе [10], но на более дисперсных катализаторах. Чтобы снять вопрос о вкладе в этот эффект различного размера частиц PdO, ингибирующее влияние остаточного хлора было однозначно подтверждено на

паре катализаторов близкой дисперсности (рис. 1.1). С помощью *in situ* масс-спектрометрии была проведена прямая корреляция между удалением большей части хлора в виде HCl при длительном выдерживании катализатора Pd-Cl в реакционных условиях с повышением его активности до уровня бесхлоридного аналога, тогда как пост-обработка образца Pd-NO₃ разбавленной соляной кислотой, напротив, снижала его активность до уровня свежего Pd-Cl [8].

К подобному же эффекту, которого не удалось достичь прокаливанием в окислительных или восстановительных условиях в потоке сухих газов, приводила также длительная гидротермальная обработка Pd-Cl. При этом Cl-содержащие катализаторы спекались значительно сильнее, чем приготовленные из бесхлоридных предшественников Pd(NO₃)₂ и Pd(acac)₂ [11]. Если во всех вышеперечисленных работах каталитические испытания проводили в избытке кислорода, то в работе Tonetto [12] эффект значительного снижения активности хлорсодержащих палладиевых катализаторов по сравнению с бесхлоридными (разность T₃₀~130°C и десятикратное снижение скорости окисления метана при 350°C) был продемонстрирован и для стехиометрических условий (рис. 1.2). Наблюдающийся при исследовании окисления метана в восстановительных условиях (CH₄:O₂=10:1) на катализаторах Pd/SiO₂, полученных из PdCl₂, но в разной степени отмытых от ионов Cl⁻, индукционный период, на протяжении которого катализатор не проявлял активности в реакции, также связывали с присутствием остаточного хлора в образце, причём продолжительность этого периода коррелировала с количеством хлора [13].

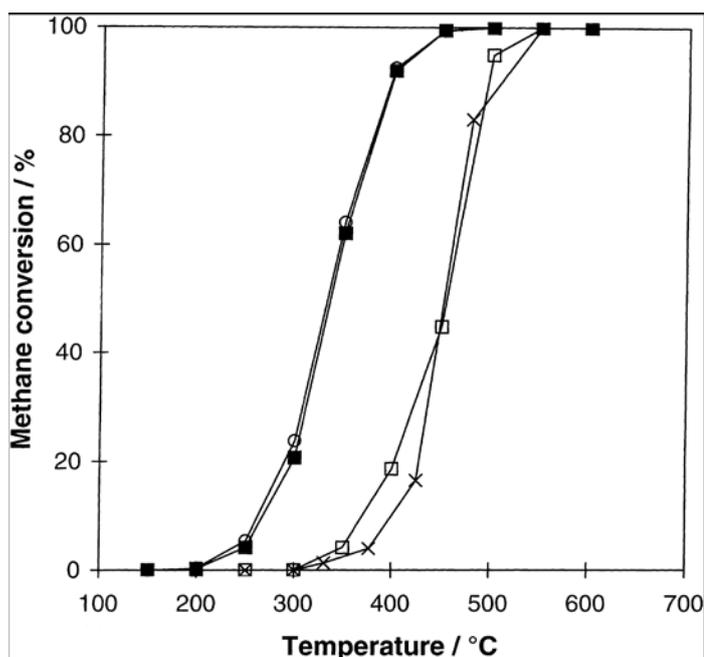


Рис. 1.1. Конверсия метана в окислительных условиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2=1:4$) на бесхлоридных и Cl-содержащих катализаторах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ как функция температуры: (□) свежий образец Pd-Cl (из $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, 1.4 масс. % Cl); (■) состаренный образец Pd-Cl (после 12-ч реакции при 600 °C, 0.02 масс. % Cl); (○) свежий образец Pd-NO₃ (из $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0.015% масс. Cl); (×) свежий образец Pd-NO₃-HCl (приготовлен пропиткой смесью растворов $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и HCl, 1.4% масс. Cl) [8]

До сих пор не существует четкого объяснения механизма ингибирования реакции хлорид-ионами, однако РФЭС-исследования показали, что хлор концентрируется на поверхности палладиевых катализаторов, блокируя активные центры и тем самым препятствуя протеканию каталитической реакции [7], а результаты CH_4 -ТПВ свидетельствовали о пониженной реакционной способности адсорбированного кислорода в Cl-содержащих образцах по отношению к метану [14]. Ингибирующие эффекты остаточного хлора, могут сильно усложнять интерпретацию кинетических данных или размерных эффектов, а также исказить анализ сравнительной активности палладиевых катализаторов различного состава [15].

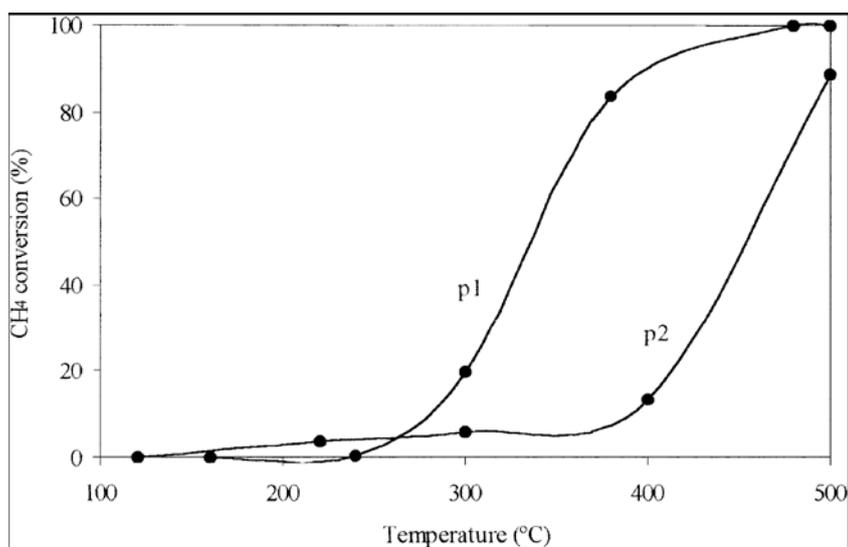


Рис. 1.2. Конверсия метана в стехиометрических условиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$) на бесхлоридных и Cl-содержащих катализаторах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ как функция температуры: (p1) свежий образец Pd-AcAc (из $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$); (p2) свежий образец Pd-Cl (из $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.2 масс. % Cl) [12]

Активность в окислении метана, дисперсность и морфология активного компонента зависят как от природы предшественника, даже бесхлоридного, так и от метода приготовления палладиевых катализаторов, хотя эти эффекты намного слабее влияния остаточного хлора [16]. Влияние предшественника, используемого для приготовления катализаторов, изучалось также в работах [7, 11, 16, 17, 18, 19]. В стехиометрических условиях влияние предшественника проявляется значительно сильнее, что было показано при сравнении катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных из ацетилацетоната и нитрата палладия, температура достижения 10% конверсии метана (T_{10}) на которых отличалась на 64°C , составляя 270 и 334°C , соответственно [16]. При окислении метана в избытке кислорода бесхлоридные катализаторы $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные из $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pd}(\text{acac})_2$, меньше отличаются по активности в зависимости от природы предшественника, особенно при их использовании после предварительного восстановления. Только после состаривания в гидротермальных условиях образец, приготовленный из $\text{Pd}(\text{acac})_2$, проявляет более высокую активность по сравнению с образцом, полученным из $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, что объяснялось заметным спеканием Pd в последнем случае [11]. В

случае прокаливания катализаторов на воздухе, небольшой выигрыш в активности появляется при использовании в качестве предшественника раствора ацетата палладия ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) в уксусной или пропионовой кислоте [19]. Подобный же ряд активности был получен при сравнительных испытаниях в окислительных условиях серии катализаторов Pd/SnO_2 из следующих предшественников: $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{COO})_2 > \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 > \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 > \text{PdCl}_2 > \text{PdSO}_4$ [20]. Авторам удалось показать, что нужно избегать не только хлоридных, но и серусодержащих предшественников, поскольку оба эти компонента остаются на катализаторе даже после высокотемпературного ($600\text{ }^\circ\text{C}$) прокаливания и отравляют поверхность образца. Согласно литературным данным [11, 16, 20], использование различных предшественников палладия может оказывать влияние на размер, окислительно-восстановительную лабильность и термическую стабильность формирующихся нанесенных частиц PdO , приводя к изменению физико-химических и каталитических свойств нанесенного палладия.

1.2. Влияние метода приготовления Pd-катализаторов на каталитическую активность

Катализаторы реакции полного окисления метана, как правило, синтезируют, используя уже готовый коммерческий носитель. Метод нанесения палладия на поверхность оксидного носителя может влиять на природу активных частиц PdO и, тем самым, на способность окислять метан [21], как было показано при сравнительном исследовании свойств активного компонента и каталитической активности четырех образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных традиционной пропиткой носителя раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ по влагоемкости, химической иммобилизацией $\text{Pd}(\text{acac})_2$ или нанесением частиц металлического палладия разных размеров из микроэмульсий. Пропиточный катализатор обладал несомненными преимуществами: наиболее низкой температурой зажигания и максимальной конверсией метана в окислительных условиях, наибольшим температурным интервалом существования PdO и большей долей PdO , доступного для активации метана. Сравнение активности свежих и состаренных образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

приготовленных из $\text{Pd}(\text{acac})_2$ пропиткой и полиольным методом, также продемонстрировало несомненное преимущество пропиточных катализаторов [21]. По данным [19, 22], ключом к каталитической активности бесхлоридных палладиевых катализаторов в сжигании метана является добавление оптимальных концентраций карбоновой кислоты в водные пропиточные растворы, что позволяет управлять кислотностью носителя и соотношением Pd/PdO_x в готовом катализаторе, и, тем самым, регулировать температуру зажигания метана.

Термическая и гидротермальная стабильность, морфология и размер частиц активного компонента, стабилизация высокоактивных промежуточных форм, а также устойчивость к дезактивации в принципе могут контролироваться непосредственным включением частиц Pd в матрицу пористого оксидного носителя, в частности, золь-гель синтезом. Такой подход подразумевает возможность одновременного варьирования свойств носителя, таких как величина поверхности, пористость, прочность, термостабильность, плотность и т.п. путем модификации метода приготовления катализатора, что еще более актуально при использовании смешанно-оксидных носителей. В ряде работ сравнивались каталитические свойства катализаторов, нанесенных на коммерческие носители, и образцов, в которых носитель был получен золь-гель методом непосредственно в лаборатории. Значительно большая активность в окислении метана в условиях избытка кислорода 1% Pd-катализатора в аэрогеле оксида алюминия по сравнению с аналогичным пропиточным образцом на коммерческом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была показана в [23, 24]. В то же время, отмечалась еще большая активность образца, приготовленного нанесением палладиевого предшественника на готовый аэрогель Al_2O_3 [23], что объясняется блокированием части активного палладия во внутренней структуре формирующегося носителя. Аналогичные данные были получены в работе [25], в которой изучалось влияние метода приготовления, а также условий гелеобразования (прежде всего, pH) на активность приготовленных золь-гель методом катализаторов 0.5% Pd/SiO_2 в окислении метана в стехиометрических условиях. Активность всех исследованных катализаторов возрастала от цикла к циклу, но быстрее всего для золь-гель синтезированных

образцов, что было объяснено формированием активной формы $\text{Pd}^{\delta+}$, стабилизирующейся при капсулировании в структуре носителя. Еще чаще золь-гель метод используется при приготовлении палладиевых катализаторов на смешанных оксидах, например, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [26] или $\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27]. В работе [26] исследовалась активность катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, приготовленных золь-гель методом, в сравнении с полученными пропиткой аналогичного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ нитратом или ацетилацетонатом палладия, и вновь пропиточный катализатор из $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ имел намного большую активность. К сожалению, ни в одной из упомянутых работ не было проверено, реализуются ли потенциальные преимущества золь-гель синтезированных катализаторов, а именно, проявляют ли они большую устойчивость к состариванию в условиях реакции или после гидротермальной обработки.

1.3. Размерные эффекты в реакции полного окисления метана

В литературе до сих пор нет единого мнения о том, является ли реакция окисления метана на палладиевых катализаторах структурно-чувствительной. И основной причиной этого является отсутствие прямых методов измерения доступной поверхности частиц оксида палладия, а использование данных хемосорбции на поверхности восстановленных частиц Pd представляется спорным.

По данным ряда исследователей, реакция полного окисления метана на нанесенном палладии является структурно-чувствительной, причём удельная каталитическая активность (или частота оборотов реакции - TOF) линейно растёт с размером частиц активного компонента, а величина эффекта достигает от 10 до 100 раз при сравнении активности мелких и крупных частиц PdO [11, 14, 24, 28, 29]. Существуют работы, подтверждающие обратное – структурную нечувствительность данной реакции [30, 31, 32, 33, 34]. В частности, было показано, что в результате нагревания в течение 40 часов 2,7% масс $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе кислорода при температуре 550 °С, приводящего к спеканию частиц, каких-либо значительных изменений удельной активности катализатора не происходит

[33]. В работе [34] были проведены исследования катализаторов на основе палладия, нанесенного на различные носители (ZrO_2 , Al_2O_3 , цеолиты), в которых размер частиц активного компонента варьировался от 2 до 130 нм. Близкие значения TOF ($2 \cdot 10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), рассчитанные по стационарным скоростям реакции на основе измеренной после реакции дисперсности Pd, также свидетельствовали об отсутствии явной связи между размером частиц нанесенного палладия и каталитической активностью. Для интерпретации выявленной в ряде работ структурной чувствительности привлекали разные объяснения. В частности, поскольку большая часть работ по исследованию размерных эффектов была выполнена с использованием хлорсодержащих предшественников, а хлор, как уже обсуждалось выше, является сильным ингибитором реакции окисления метана, высказывались предположения, что именно различная степень удаления хлора с поверхности образца отвечает за кажущийся размерный эффект [1]. По версии Fujimoto [35], который использовал бесхлоридный предшественник, удельная каталитическая активность зависит от плотности и стабильности кислородных вакансий на поверхности окисленных частиц палладия. Концентрация вакансий, в свою очередь, зависит от прочности связей Pd-O, возрастающей с уменьшением размера частиц PdO_x . Альтернативное объяснение допускает участие в реакции приповерхностных атомов кислорода PdO, что обеспечивает одинаковое количество активных центров вне зависимости от доступной поверхности активного компонента [11]. Было показано также, что с увеличением дисперсности частиц палладия количество сорбируемого на них кислорода увеличивается [28]. И, наконец, встречается гипотеза о значительно большей активности поликристаллического PdO, образующегося при реокислении крупных частиц металлического палладия, по сравнению с активностью PdO, диспергированного по поверхности оксидного носителя [36].

Для решения вопроса о структурной чувствительности реакции окисления метана были проведены систематические расчеты разрыва первой C-H связи в молекуле CH_4 на различных поверхностях монокристаллов металлического палладия и PdO методом функционала плотности [37]. Авторы показали, что

реакция должна быть структурно-чувствительной на металлическом палладии и при небольших покрытиях его кислородом, но при высоких покрытиях и на оксиде палладия она становится структурно-нечувствительной.

Хотя непосредственно эффекты структурной чувствительности реакции не всегда просто использовать на практике, имея дело с реальными катализаторами, в литературе имеется несколько примеров более «прикладных» проявлений эффектов размера частиц палладия. Необходимость подбора оптимальных размеров частиц палладия была показана при исследовании влияния дисперсности Pd на его активность в окислении метана: маленькие частицы (менее 2 нм) обеспечивали раннее зажигание, частицы средних размеров (около 10 нм) приводили к увеличению скорости реакции, тогда как использование частиц большего размера (до 100 нм) не приводило к дальнейшему увеличению каталитической активности [38]. Раннее зажигание и полная конверсия метана были связаны с большим количеством активных Pd-PdO центров на мелких кристаллитах [39]. В той же работе было показано увеличение ингибирующего действия водяного пара при уменьшении дисперсности палладиевых катализаторов, то есть большая чувствительность крупных (>6.6 нм) частиц PdO к воде. Авторы статьи [11] обнаружили влияние размеров частиц на стабильность палладиевых катализаторов в окислении метана – по их данным, образцы с размером частиц активного компонента более 12 нм дезактивируются с течением времени, тогда как катализаторы с меньшим размером частиц PdO стабильны.

1.4. Природа и строение активных центров

В мировой научной литературе имеется ряд предположений о возможном строении активных центров палладиевых катализаторов полного окисления метана. Наиболее широко распространённые гипотезы рассматривают наличие в активных центрах либо только оксидного палладия PdO, либо смешанного металл-оксидного состояния Pd²⁺-Pd⁰ (например, частицы металлического палладия, покрытые слоем оксида).

Многие исследователи приводят дополнительные аргументы в пользу того, что в низкотемпературной области каталитически активной фазой в полном окислении метана является оксид палладия – PdO [40, 41, 42, 43], тогда как металлический Pd становится активным только при высоких температурах. Например, в работе [42] по результатам сопоставления изменения активности в окислении метана и степени поглощения кислорода от времени при одной и той же температуре (300 °С) сделан вывод о наибольшей активности полностью окисленной фазы PdO в реакции полного окисления метана, сравнимой с ней активности слоя PdO, покрывающего металлическую частицу, и малой активности фазы металлического Pd. На основании этих данных в качестве оптимального предполагается состояние активного компонента, близкое к массивному PdO. Авторы работы [51] предполагают существование дополнительного механизма реактивации катализатора в процессе охлаждения, включающего образование особо активной смешанной фазы Pd⁰-PdO. Связь каталитической активности Pd/Al₂O₃ с соотношением металлической и оксидной форм палладия, была установлена методом NH₃-ТПД [22], что позволило авторам предположить существование оптимального соотношения Pd/PdO_x, при котором температура зажигания будет минимальной. В то же время встречаются указания о резком повышении активности палладиевых катализаторов за счет восстановления палладия при проведении окисления метана в области достаточно высоких температур (600-800 °С), что свидетельствует о большей реакционной способности крупнокристаллического Pd⁰ [44] в этом диапазоне температур.

В литературе существуют противоречивые сведения о состоянии фазы активного компонента PdO_x в условиях реакции. Используя резонансную Рамановскую спектроскопию в режиме *operando*, было подтверждено полное отсутствие низкотемпературной активности металлического палладия и показано, что в условиях реакции нанесенный палладий всегда находится в оксидной форме, причём поверхность частиц PdO представляет собой промежуточное состояние между поверхностью лакунарного и кристаллического PdO [45]. К подобному же выводу пришли авторы [46], используя спектроскопию XANES в

режиме *operando*. В то же время исследование природы поверхностных форм в палладиевых катализаторах в условиях реакции окисления метана с помощью ИК-спектроскопии и микрокалориметрии адсорбированного СО показало присутствие на поверхности наряду с металлическими и оксидными частицами форм PdO_x ($0 < x \leq 1$) и дало основания предложить смешанное состояние Pd/PdO_x в качестве наиболее активной фазы в окислении метана [47], на которой и реализуется окислительно-восстановительный механизм реакции. Более поздние исследования [48, 49] с использованием CH_4 -ТПВ и методов Рамановской спектроскопии и РФА в режиме *in situ* подтвердили роль смешанной металл-оксидной фазы в постепенном увеличении активности катализатора в окислении метана. Однако, фаза Pd/PdO_x является малостабильной и в условиях реакции достаточно быстро превращается в массивный PdO , что может частично определять дезактивацию $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ в потоке реакционной смеси.

При исследовании окисления метана на палладиевых катализаторах в большом диапазоне температур с использованием метода съемки кривых зажигания-охлаждения, было обнаружено явление гистерезиса (рис. 1.3) [50]. При линейном подъеме температуры метан активировался при ~ 250 °С, затем конверсия метана росла до 97%, выходя при 600 °С на плато. При температуре около 660 °С конверсия начинала медленно снижаться достигая минимума при ~ 750 °С, а выше этой температуры конверсия снова начинала возрастать до значений выше 99%. При обратном снижении температуры, конверсия CH_4 уменьшалась, проходя через глубокий минимум при ~ 610 °С. Ниже этой температуры конверсия начинала резко возрастать, достигая при ~ 470 °С тех же значений, что и на кривой зажигания. Сопоставляя локальное падение активности палладиевых катализаторов в процессе охлаждения в диапазоне температур 500-700 °С с профилем термопрограммируемого окисления того же образца кислородом, авторы связали явление гистерезиса активности с хорошо известной петлей гистерезиса между термическим разложением PdO , которое происходит на воздухе при атмосферном давлении при температурах около 800 °С, и обратным реокислением образовавшегося металлического палладия в процессе охлаждения,

которое осуществляется при температурах около 650 °С. На основании этого был сделан вывод о более низкой активности Pd⁰ по сравнению с оксидом палладия.

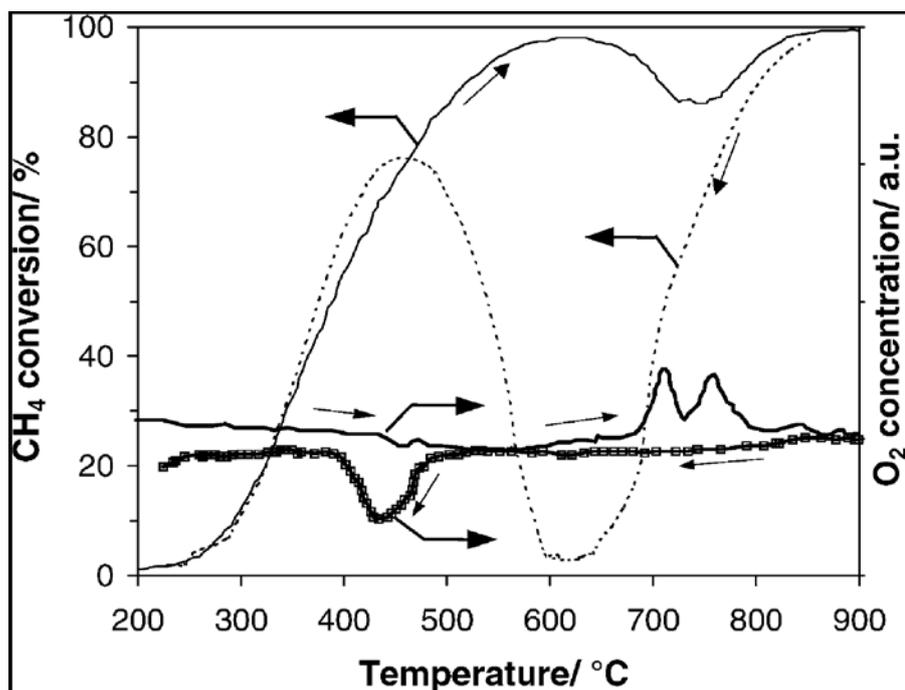


Рис. 1.3. Сравнение каталитической активности в окислении метана на Pd/Al₂O₃ катализаторе и профиля концентрации O₂, измеренного в эксперименте ТПО. Условия проведения реакции: CH₄ – 0.5 %, O₂ – 2 %, остальное – He, объемная скорость подачи – 1100000 см³/г·ч [50]

Гистерезис между разложением PdO и его образованием в ходе охлаждения образца связывают с присутствием на поверхности металлического палладия слоя поверхностного оксида, который служит пассивирующим барьером, препятствующим его полному реокислению [51]. При нанесении на носитель с высокой удельной поверхностью, температуры разложения PdO на воздухе и реокисления металлического палладия при охлаждении могут сильно различаться в зависимости от природы используемого носителя. Тем не менее, разложение PdO всегда происходит при температурах выше 700 °С [52], т.е. в интервале рабочих температур автомобильного двигателя, работающего на природном газе (до 550 °С), оксид палладия термически устойчив. Степень поглощения кислорода реакционной смеси поверхностью палладиевых катализаторов также зависит от используемого носителя и температуры смеси [9].

В любом случае, такие факторы, как способ приготовления катализатора, его дисперсность, используемый носитель, а также состав реакционной смеси и условия проведения реакции, могут весьма сильно влиять на каталитическую активность, а также фазовый состав и состояние активного компонента.

1.5. Кинетика и возможные механизмы реакции полного окисления метана

Активность Pd/Al₂O₃ в реакции окисления метана сильно зависит от нескольких факторов, в частности, от молярного соотношения O₂:CH₄ и фазового состояния активного компонента. В стехиометрических условиях и в избытке кислорода (O₂:CH₄≥2) палладиевые катализаторы значительно активнее платиновых [30, 53]. Наиболее стабильным состоянием нанесенного палладия при температурах ниже 550 °С является PdO, при этом скорость реакции в широком диапазоне экспериментальных условий прямо пропорциональна концентрации метана ($n_{CH_4}=1.1\pm 0.1$), не зависит от концентрации кислорода ($n_{O_2}=0.1\pm 0.1$) и обратно пропорциональна концентрации водяного пара ($n_{H_2O}=-0.8\pm 0.2$) вне зависимости от того, добавляется ли вода к реактантам или только образуется в ходе реакции [34, 35, 54, 55]. Диоксид углерода ингибирует окисление метана только при его высоких концентрациях, значительно превышающих концентрацию воды ($n_{CO_2}\sim 0\div -2$) [34, 35]. Порядок реакции по воде может несколько изменяться в зависимости от температуры, количества водяного пара, предыстории катализатора и типа носителя [36].

Кинетических данных по окислению метана на металлическом палладии при низких температурах очень мало, поскольку в этой области PdO считается намного более активным, поэтому исследования кинетики на нанесенном Pd⁰ обычно проводят при 700-900 °С, когда даже в окислительных условиях эта фаза становится преобладающей. Для катализаторов, в которых палладий находится в металлическом состоянии, характерна линейная зависимость активности не только от концентрации метана в исходной смеси, но и от содержания кислорода, при этом практически отсутствует ингибирование водяными парами [56]. Энергия

активации полного окисления метана на нанесенном PdO при использовании сухой начальной смеси по разным данным составляет от 70 до 90 кДж/моль, а на Pd⁰ она в 2 раза выше – 145-170 кДж/моль [36], тогда как в одних и тех же условиях предэкспоненциальный множитель на металлическом палладии на 5-6 порядков выше, чем на оксиде [57] (рис. 1.4). При добавлении пара воды в начальную газовую смесь энергия активации на нанесенном PdO возрастает до величин 145-170 кДж/моль в зависимости от природы носителя [56].

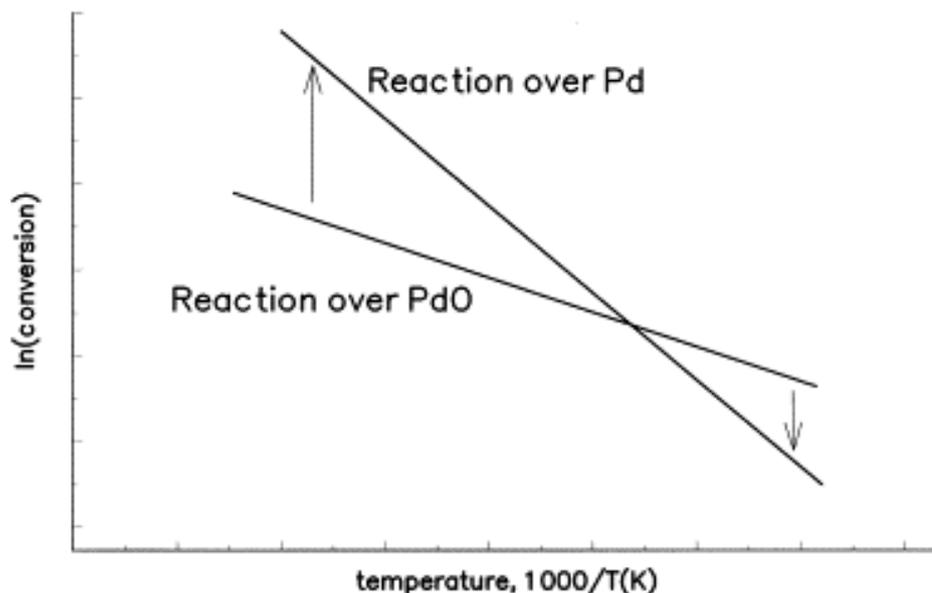


Рис. 1.4. Сравнительные величины энергий активации и предэкспоненциальных множителей на оксидных и металлических частицах Pd по данным [57]

Предполагается [36], что окисление метана на частицах металлического Pd идет по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда с конкурентной адсорбцией CH₄ и O₂, приводящей к образованию сильносвязанного с поверхностью кислорода. Однако, в интересующих нас окислительных условиях (O₂:CH₄ ≥ 2 и T < 600 °C) чисто металлическое состояние палладия неустойчиво, поэтому механизм процесса будет подробно рассмотрен в основном для катализаторов с нанесенным оксидом палладия.

Несмотря на множество кинетических исследований окисления метана на палладиевых катализаторах, пока нет единого мнения о механизме процесса.

Аргументом в пользу механизма Ленгмюра-Хиншельвуда послужили исследования хемосорбции метана и кислорода на палладиевых катализаторах, поддержанные расчетом кинетической модели [33, 58]. Сопоставление потенциометрического *in situ* измерения термодинамической активности адсорбированного кислорода с каталитической активностью дало основание прибегнуть к модели Или-Ридила, согласно которой адсорбированный кислород реагирует с метаном из газовой фазы [59]. На основании ряда изотопных исследований кинетики окисления метана на оксиде палладия, как массивном, так и нанесенном на диоксид циркония, было показано, что при температурах ниже 500 °С первичным источником атомов кислорода в молекулах обоих продуктов реакции – CO₂ и H₂O, является решетка PdO, а не кислород газовой фазы, что указывает на протекание Red-Ox механизма Марса-ван Кревелена [35, 60, 61, 62]. Использование метода SSITKA для исследования окисления метана на Pd/Al₂O₃ привело к тому же выводу [63, 64]. Роль газообразного кислорода в этом механизме сводится к регенерации исходного окисленного состояния поверхности активного компонента, хотя при повышении температуры дефицит поверхностного кислорода может восполняться активным кислородом носителя или за счет диффузии решеточного кислорода из объема PdO. Возможность перехода между состояниями Pd⁰-PdO сильно замедлена и регулируется, в основном, составом газовой смеси и температурой.

Лимитирующей стадией реакции часто считают активацию метана посредством активированной хемосорбированным кислородом диссоциативной адсорбции, однако механизм этих процессов также не однозначен. Ряд ученых предполагает гетеролитическую активацию C-H связей метана ионной парой Pd²⁺-O²⁻ на поверхности PdO (рис. 1.5) [65, 66, 67]. Однако для осуществления такого процесса необходимо наличие сильно основных центров сорбции метана, которые в условиях реакции будут с гораздо большей скоростью сорбировать более кислый CO₂, поэтому некоторые исследователи [68] ставят данный механизм под сомнение. В альтернативной гипотезе, основанной на исследованиях процессов

хемосорбции O_2 и CH_4 на Pd/Al_2O_3 методом *in situ* ИКС, в качестве первой элементарной стадии реакции предполагается обратимая хемосорбция кислорода на PdO с образованием активных поверхностных форм сверхстехиометрических оксидов $[PdO_x]$ ($x = 2-4$), на которых гетеролитически активируется метан [69]. Образование более активной интерфазы PdO/PdO_x в течение индукционного периода реакции было подтверждено также по результатам РФЭС и ТГА-исследований [18].

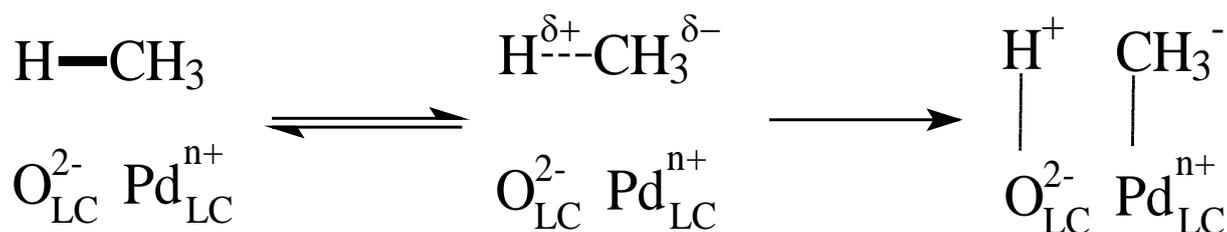


Рис. 1.5. Схема гетеролитического механизма активации С-Н связи метана [65-67]

Был предложен также гомолитический механизм активации С-Н связи метана на кислородных вакансиях поверхности PdO (рис. 1.6) [35], согласно которому катализаторы с электронно-дефицитным металл-оксидным состоянием активного компонента могут проявлять большую активность по сравнению с нанесенным оксидом в случае, если лимитирующей скоростью стадией является разрыв С-Н связи.

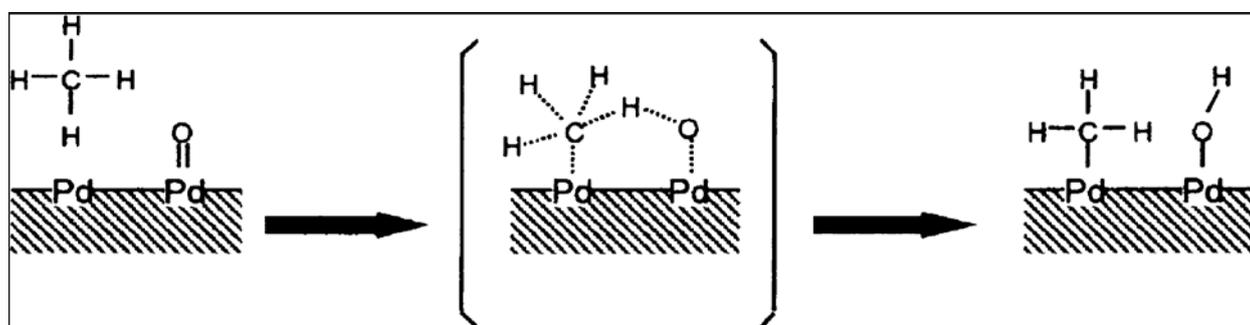


Рис. 1.6. Схема гомолитического механизма активации С-Н связи [35]

Как уже упоминалось выше, вода, являющаяся продуктом реакции полного окисления и присутствующая в выхлопе, оказывает сильный ингибирующий

эффект на палладиевые катализаторы полного окисления метана. В качестве примера, на рис. 1.7 показано влияние добавок воды на конверсию метана для 2.7 % Pd/Al₂O₃ катализатора в условиях стехиометрии (CH₄:O₂=1:2) при температуре 352 °С.

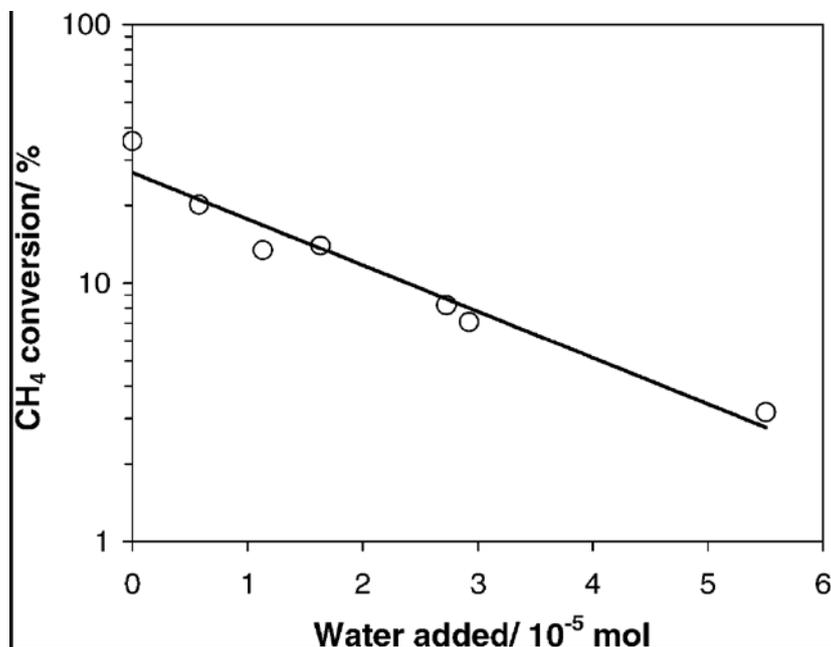


Рис. 1.7. Влияние добавок воды на значения конверсии метана [35]

Возможным объяснением такого влияния воды на каталитическую активность и скорость реакции может быть конкурентная адсорбция CH₄ и H₂O на одних и тех же активных центрах PdO, приводящая к образованию неактивной фазы Pd(OH)₂ [55, 70]:



При этом во многих работах отмечается ослабление ингибирующего эффекта воды с увеличением температуры, а выше 600 °С порядок по воде становится нулевым – исследователи объясняют этот эффект термическим разложением образующегося Pd(OH)₂, что обуславливает смену лимитирующей стадии реакции от стадии разложения поверхностных гидроксильных групп (T<550 °С) на стадию активации метана (T>550 °С). Однако не следует считать это объяснение единственно верным, так как существуют и другие предположения о возможных механизмах дезактивации катализаторов водой. Блокирование как изотопного обмена кислорода между O₂ и PdO, так и реокисления кислородом из

газовой фазы поверхности частично восстановленного PdO в присутствии адсорбированной воды [61] послужило аргументом в пользу теории гомолитической активации метана на кислородных вакансиях и реокисления поверхностного Pd⁰ в качестве лимитирующей стадии.

Согласно ван Гизену [55], использовавшему простой степенной закон для описания кинетики окисления метана:

$$W = k \times [CH_4]^{1.0 \pm 0.1} \times [H_2O]^{-0.8 \pm 0.2} \quad (3),$$

кажущиеся энергии активации реакции при использовании сухой или влажной исходных газовых смесей (то есть не содержащих или содержащих водяной пар, в данном случае, в количестве 2% об.) отличаются примерно в два раза (86 и 151 кДж/моль, соответственно) и связаны между собой эмпирической формулой:

$$E_{\text{абез}H_2O} = \frac{1}{1-\gamma} \times E_{\text{ас}H_2O}, \quad (4),$$

где γ – порядок по воде.

Эта формула была подвергнута резкой критике как неспособная описать экспериментальные данные, полученные на других образцах катализаторов, в частности, характер изменения степени ингибирования водой с варьированием температуры процесса или конверсии метана [56]. Например, авторы работы [56] считают не совсем верными результаты, полученные в статье [55], предлагая использовать уравнения на основе кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда, предложенные в работе [71], но с учетом покрытия части активной поверхности водой. По их гипотезе, скорость реакции может быть выражена в виде:

$$-\frac{dCH_4}{dt} = k_c \times [CH_4] \times \theta \quad (5),$$

где k_c – константа реакции поверхностного окисления метана, $[CH_4]$ – текущая концентрация метана, θ – доля свободных поверхностных центров, которую предлагается рассчитывать по формуле

$$\theta = 1 - \theta_{H_2O} = 1 - \frac{b_{H_2O}([H_2O]_0 + 2x[CH_4]_0)}{1 + b_{H_2O}([H_2O]_0 + 2x[CH_4]_0)} \quad (6),$$

где $[CH_4]_0$ и $[H_2O]_0$ – начальные концентрации метана и воды в исходной реакционной смеси (ИРС), $b_{H_2O} = b_0 e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}}$. Для расчета b_{H_2O} предлагалось использовать формулу, в которой предэкспоненциальный множитель выбран таким, чтобы он мог компенсировать значение экспоненты в интервале температур 400–700 °С:

$$b_{H_2O} = 10^{-11} e^{\frac{167400}{RT}} \quad (7).$$

С использованием этих результатов был получен график зависимости θ_{H_2O} от температуры реакции и степени конверсии (рис. 1.8), который иллюстрирует резкое уменьшение степени покрытия поверхности водой с увеличением температуры. При $T > 600$ °С θ становится близкой к нулю, т.е. скорость десорбции воды перестает быть лимитирующей стадией реакции, так как теперь именно активация С-Н связи определяет общую скорость процесса. Данные, приведенные на графике, хорошо согласуются с результатами каталитических экспериментов, проведенных многими исследователями.

Gruppi [72] на основании снижения ингибирующего эффекта водяного пара при $T > 400$ °С предлагал использовать уравнение псевдо-ленгмюровской кинетики:

$$-\frac{dCH_4}{dt} = \frac{k \times [CH_4]}{1 + k_2 \times [H_2O]} \quad (8).$$

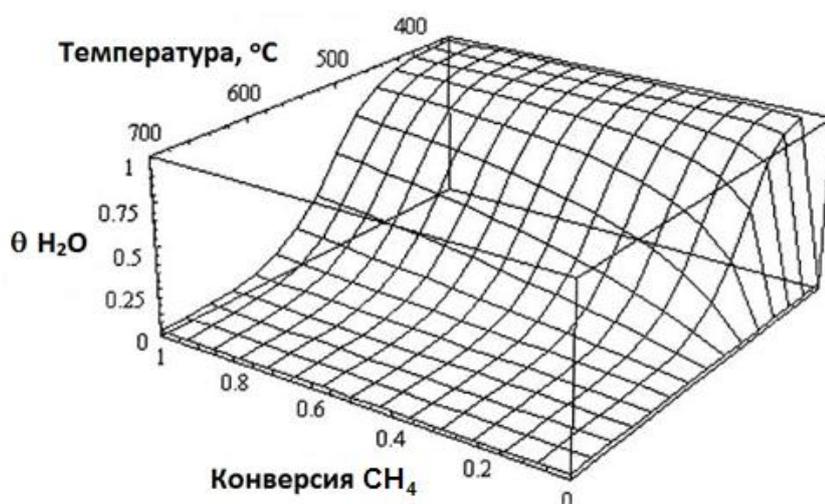


Рис. 1.8. График зависимости степени покрытия поверхности водой от температуры и конверсии метана для "сухой" смеси [56]

Моделирование кинетических данных для окисления метана на коммерческом 0.5% Pd/Al₂O₃ в близких к реальным условиям с использованием всех трех моделей позволило отдать предпочтение механизму Марса-ван Кревелена при условии медленной десорбции продуктов реакции и адсорбции водяного пара на окисленном палладии [73].

Дальнейшим превращениям активированного метана на поверхности катализатора в литературе уделяется очень мало внимания, поскольку они не лимитируют скорость реакции, и только такие интермедиаты, как адсорбированные формиат и мостиковый карбонат, разлагающиеся с выделением CO или CO₂, соответственно, зарегистрированы с помощью *in situ* ИКС [69]. В то же время, наблюдение на поверхности катализатора в стационарном состоянии двух поверхностных форм адсорбированного CO₂, короткоживущего и долгоживущего, навело авторов на гипотезу о протекании реакции по двум параллельным механизмам – Ленгмюра-Хиншельвуда и Марса-ван Кревелена, интермедиатами которых являются разные формы адсорбированного CO₂ [74].

Из приведенных выше кинетических данных следует, что даже относительно небольшие количества водяного пара в реакционной смеси способны в значительной степени замедлить протекание процесса окисления метана при низких температурах. Соответственно, поскольку рабочие температуры двигателей, работающих на природном газе, не превышают 550 °С, проблема дезактивации парами воды алюмопалладиевых систем в каталитических нейтрализаторах требует незамедлительного решения – только это позволит создать высокоэффективные, активные и стабильные катализаторы.

1.6. Изменение активности палладия под воздействием реакционной среды

При сжигании метана на большей части палладиевых катализаторов наблюдаются значительные изменения активности во времени (рис. 1.9), однако характер этих изменений является весьма спорным и противоречивым вопросом. Скорость и степень изменения активности, как и время достижения стационарных

значений, могут также сильно варьироваться. В некоторых случаях стабильная активность устанавливается через несколько минут, тогда как в других случаях активность продолжает изменяться и после многих часов реакции. В ряде случаев исходно низкая, или даже нулевая, активность повышается со временем под воздействием реакционной среды, обуславливая многократное, до двух порядков по величине, возрастание скорости реакции [18, 28, 29, 30, 41, 44, 75, 76, 77, 78]. Так, в работах [76, 79] было показано, что активность Pd катализаторов при окислении 1% CH₄ в воздухе за 60-144 часов испытаний при 375-405°C возрастает в 4÷94 раза в зависимости от образца, что отражается в уменьшении T₅₀ до 100 °C, причём этот процесс протекает медленно и равномерно на Pd/Al₂O₃, но очень быстро на Pd/SiO₂. В других случаях изначально высокая активность катализаторов снижалась до более низких стационарных значений, иногда становясь совсем малой [1, 14, 57, 80, 81, 82, 83, 84, 85]. Так, предварительно восстановленный Pd/Al₂O₃ катализатор, приготовленный по золь-гель технологии, который исходно при 350°C окислял метан почти полностью, постепенно снижал активность в реакционных условиях, и через 48 часов конверсия метана на нем была менее 20% [81]. В ряде работ описывается также экстремальная зависимость активности от времени реакции, при которой за периодом более быстрой активации следует медленное снижение активности [86, 87, 88, 89, 90]. Следует отметить, что этот более сложный тип эволюции активности Pd катализаторов в реакционных условиях вполне мог бы включать в себя два остальных в связи с ограниченными временными рамками исследований.

Попробуем проанализировать факторы, влияющие на позитивное или негативное изменение активности палладиевых катализаторов, и причины этих явлений. Характер изменения активности может отличаться в зависимости от типа предобработки катализатора [35, 79, 87, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97], содержания в нем палладия [28, 48, 98], используемого носителя [18, 31, 34, 79, 82, 84, 86, 87, 88, 90, 94, 95, 98, 99, 100, 101], природы предшественника и наличия остаточного хлора [10, 13, 26, 81], температуры [18, 29, 48, 56, 84, 91, 102] или состава реакционной газовой смеси [103, 104].

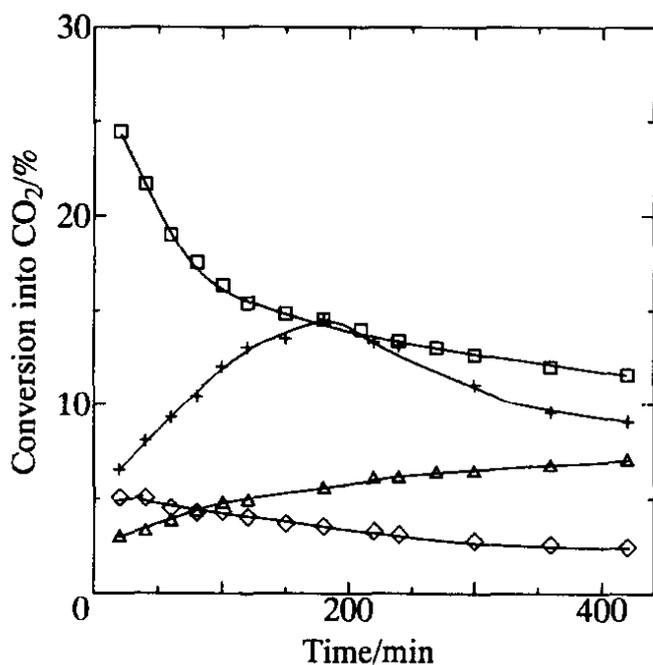


Рис. 1.9. Изменение каталитической активности со временем реакции на 0.5% Pd, нанесенном на SiO₂ (□), Al₂O₃ (×), SiO₂-Al₂O₃ (◇), и H-морденит (Δ) при 450 °С. Перед тестированием образцы были предобработаны 3 ч при 500 °С в токе N₂ [90]

В большинстве работ, посвященных влиянию предобработки образцов на характер изменения активности во времени, показано, что предварительно восстановленные палладиевые катализаторы активируются в условиях реакции, тогда как активность предварительно окисленных образцов в условиях реакции снижается (рис. 1.10), и подобный эффект наблюдался для Pd катализаторов на Al₂O₃ [91, 93, 95, 97], SiO₂ [87], ZrO₂ [35, 105], SiO₂-Al₂O₃ и MgO [95]. Этой закономерности, сводящейся к снижению активности катализаторов с нанесенным PdO и начальным ростом активности катализаторов с нанесенным Pd⁰, вслед за которым может наблюдаться более медленное постепенное снижение активности, подчиняется большая часть литературных данных. Особняком стоят палладиевые системы на ZrO₂, на которых чаще наблюдали рост активности в начальный период реакции [87, 101], и Pd катализаторы на промотированном церием диоксиде циркония [96], активность которых в

реакционных условиях снижалась со временем вне зависимости от того, был ли катализатор предварительно окислен или восстановлен.

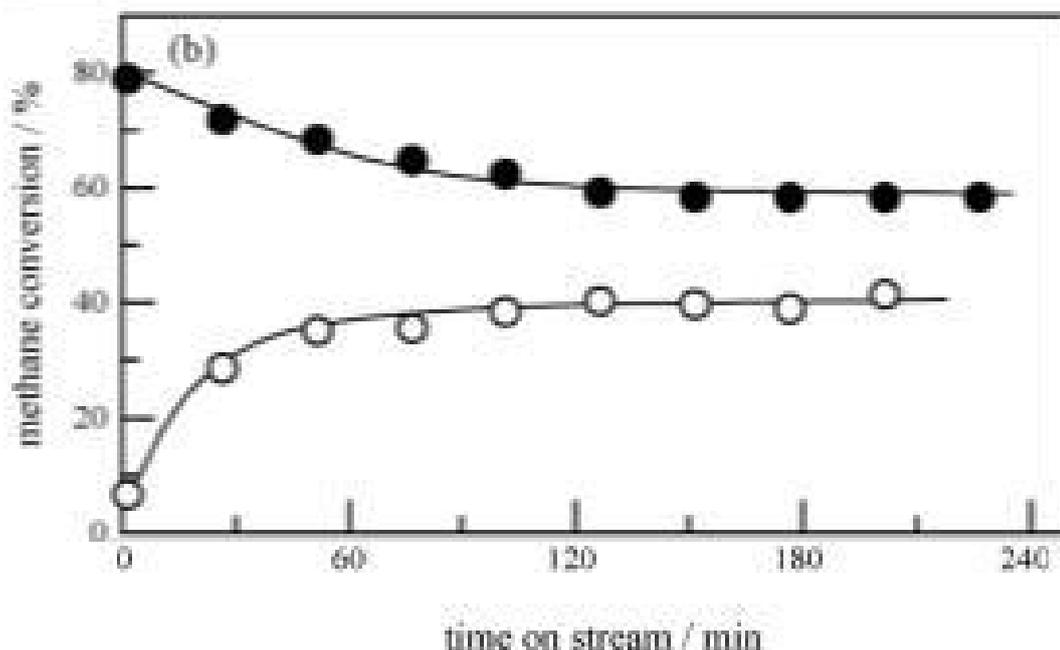


Рис. 1.10. Изменение конверсии метана со временем на Pd/Al₂O₃ при 350 °C. До каталитических тестов, образец был предвосстановлен (○) или предокислен (●) при 550 °C в потоке He + H₂ (4:1) или He + O₂ (4:1) (110 мл/мин), соответственно. Парциальные давления метана и кислорода 0.125 и 0.25 кПа, соответственно [95]

Изменение активности свежепрокаленных образцов палладиевых катализаторов, содержащих нанесенный PdO, имело более сложный вид, поскольку после небольшого индукционного периода с очень низкой активностью происходило быстрое возрастание активности, однако сформовавшийся активированный катализатор в дальнейшем постепенно терял активность [18, 48]. При повышении температуры (изучался диапазон 300-400 °C) сокращается индукционный период [18] и период активации [48], а также резко возрастает скорость дезактивации катализатора [18]. Неудивительно, что при более высоких температурах (550 и 650 °C) наблюдалась только стабильная активность или дезактивация предварительно прокаленных на воздухе катализаторов [10, 84].

Влияние температуры на характер изменения активности предварительно восстановленных образцов Pd/Al₂O₃ изучено в [29], где показано, что активация

катализатора происходит только в сравнительно узком диапазоне температур $390 < T < 460^\circ\text{C}$, за пределами которого активность катализатора не изменялась за 5 часов наблюдения. При этом в той же работе [29] показана возможность получения гораздо более активного при низких температурах катализатора путем состаривания в реакционных условиях ($\text{O}_2:\text{CH}_4=4:1$) при 600°C в течение 14 часов; подобный эффект активации оказывает и состаривание в стехиометрических и обогащенных метаном условиях [103]. Сравнительный анализ свежего и состаренных образцов катализаторов показал значительное улучшение каталитических характеристик при состаривании (снижение T_{50} на 70°C , уменьшение энергии активации от 104 кДж/моль до 74 кДж/моль, 35-кратное возрастание скорости реакции в низкотемпературной области и 20-кратное увеличение TOF), при этом размер частиц нанесенного палладия при состаривании возрастает примерно в два раза и во столько же раз уменьшается дисперсность [29]. Комплексное исследование свежего и состаренных образцов катализаторов методами нанодифракции, ПЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало отсутствие разницы в зарядовом состоянии нанесенного Pd, однако дало свидетельство реконструкции металлических частиц, при которой изменяется соотношение выходящих на поверхность граней – вместо грани Pd(111) в эпитаксиальном расположении относительно грани (222) носителя Al_2O_3 , преобладающей на поверхности свежевосстановленного образца, после состаривания доминирует более открытая грань Pd(200) [78]. По мнению авторов, именно такая морфология поверхности обеспечивает окислительно-восстановительную лабильность состаренного активного компонента и его повышенную каталитическую активность, поскольку в этом случае для осуществления обратимых переходов $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{PdO}$ в поверхностном слое не требуется реорганизации нижележащих слоев Pd^0 и поверхностных слоев оксидного носителя.

В настоящее время не вызывает сомнений, что некоторые эффекты активации, описанные в ранних работах [7, 9, 14, 41, 65, 67, 79], связаны с

постепенным удалением с поверхности катализатора остаточного хлора, сильно снижающего активность палладия, однако только этой причиной не могут быть объяснены наблюдавшиеся многократно эффекты активации, в том числе и на бесхлоридных образцах, поэтому встречаются иные объяснения природы активации [34, 36, 78], например, за счет изменения силы взаимодействия с носителем, зарядового состояния или морфологии частиц активного компонента, перехода из аморфного в кристаллический PdO, и т.п. В работе [13] была проведена четкая грань между индукционным периодом (т.е. временем от начала реакции, при котором активность катализатора отсутствует или очень низка) и периодом активации (т.е. временем возрастания активности катализатора), и показано, что с блокировкой активного компонента остаточным хлором связан только индукционный период, длительность которого определяется содержанием остаточного хлора. Активация катализатора также может быть связана с постепенным удалением остаточного хлора под воздействием образующегося в реакции водяного пара [8, 10, 77], однако существует еще целый ряд факторов, которые могут способствовать повышению активности катализатора в реакционных условиях. Были предложены и найдены экспериментальные подтверждения для нескольких различных механизмов начальной активации катализаторов при выдерживании в реакционных условиях:

1. Очистка поверхности катализатора от отравляющих (блокирующих) компонентов предшественника (например, Cl⁻);

2. Изменение морфологии или реструктуризация активного компонента, в том числе превращение аморфного PdO с прочно связанным кислородом в кристаллический [106], реконструкция частиц Pd⁰ с изменением соотношения выходящих на поверхность граней, повышающая лабильность трансформации Pd⁰ ⇌ PdO [78, 107] или образование слоя высоко реакционноспособного адсорбированного кислорода [45, 69]; или локализованная реструктуризация поверхностных атомов вокруг адсорбционного центра под влиянием адсорбата [79]; а также высокотемпературное восстановление монокристаллического PdO с

последующим реокислением спекшихся крупных кристаллитов Pd^0 в поликристаллический PdO с большей доступной поверхностью [51, 44, 56, 108, 109];

3. Изменение зарядового состояния активного компонента, например, полное окисление исходно металлических частиц или O-дефицитных частиц PdO_x ($x < 1$) в PdO [35, 42]; а также частичное окисление или восстановление с образованием более активного смешанно-оксидного $\text{PdO-PdO}^{\delta+}$ [18] или металл-оксидного состояния [47], в том числе слоя PdO на поверхности кристаллитов Pd^0 [14, 95], формированием оптимального соотношения $\text{Pd}^0\text{-PdO}$ с увеличением поверхности интерфазы для обеспечения максимальной подвижности кислорода [94];

4. Зауглероживание катализатора, приводящее к модификации активных центров или реконструкции поверхности кристаллитов [13, 79];

5. Укрупнение частиц активного компонента, приводящее к повышению активности за счет антипатической структурной чувствительности реакции на палладию [29, 77, 78, 108];

6. Изменение степени взаимодействия с носителем, который может повышать (ZrO_2) или уменьшать (Al_2O_3) реакционную способность Pd, особенно при низком содержании палладия в высокодисперсных образцах; формирование эпитаксий [29, 36, 95, 110, 111].

Как уже упоминалось ранее, в ряде работ, иногда после начальной более быстрой активации, наблюдалась медленная дезактивация палладиевых катализаторов с течением времени. Дезактивация катализаторов может происходить в силу ряда причин, как химических, так и физических по своей природе. В общем случае их можно разделить на спекание носителя, спекание активного компонента, фазовые переходы, зауглероживание или забивание пор иными нежелательными примесями, декорирование или потеря активного компонента из-за летучести, эрозии или истирания; и, наконец, отравление [112, 113]. Следует делать различие между ингибиторами и каталитическими ядами, так

как первые обычно слабо адсорбируются на поверхности и процесс ингибирования, как правило, является обратимым, тогда как отравление представляет собой потерю активности вследствие сильной, зачастую необратимой, хемосорбции примесей, присутствующих в отработавших газах, на поверхности каталитически активных центров, и в этом случае процесс регенерации катализатора составляет отдельную проблему. Отравление катализатора может быть неселективным, при котором все активные центры адсорбируют отравляющий компонент одинаково, или селективным, при котором чувствительность к яду для разных поверхностных центров различна. В первом случае активность катализатора уменьшается пропорционально количеству хемосорбированного яда, во втором – могут иметь место гораздо более сложные зависимости. Яды могут снижать каталитическую активность вследствие геометрического эффекта, то есть путем стерического блокирования активного центра, или путем изменения активности вследствие электронного эффекта. В некоторых случаях яды непосредственно взаимодействуют с активными центрами с образованием новых соединений, что сильно изменяет каталитическую активность. Для благородных металлов типичными ядами являются соединения, содержащие элементы главных подгрупп V (N, P, As, Sb) или VI (O, S, Se, Te) групп, имеющие свободные электронные пары [114].

Хотя некоторые исследования причин дезактивации палладиевых катализаторов проводились, это явление до сих пор понято не до конца. К возможным причинам дезактивации палладиевых катализаторов окисления метана относят:

1. Спекание оксидного носителя, приводящее к снижению удельной поверхности, а сопровождающее процесс закрывание пор – к капсулированию активного компонента, и следовательно, к снижению удельной каталитической активности [115]. Спекание носителя является наиболее важным фактором высокотемпературной дезактивации катализаторов, при этом размер первичных частиц носителя, температура и состав реакционной газовой смеси являются

основными параметрами, контролирующими спекание данного носителя. Введение определенных оксидных добавок уменьшает процесс спекания носителя; в случае оксида алюминия такими стабилизаторами могут служить BaO, CeO₂, La₂O₃, SiO₂, или ZrO₂, тогда как присутствие ионов щелочных металлов, например, натрия, ускоряет спекание Al₂O₃ [116, 117, 118, 119].

2. Спекание частиц активного компонента Pd⁰ [44, 82] и/или PdO [104, 120, 121, 122] путем агломерации или коалесценции мелких кристаллитов в более крупные, что приводит к снижению доступной поверхности палладия, или, наоборот, редиспергированию активного компонента, что может приводить к снижению активности из-за антипатического размерного эффекта [123] и увеличения степени взаимодействия с носителем [48, 49, 90, 124]. Изменение дисперсности зависит от температуры и состава реакционной газовой смеси (окисление Pd⁰ приводит к редиспергированию образующегося PdO в окислительных условиях, тогда как в восстановительных условиях происходит спекание формирующихся частиц Pd⁰ [125]), природы носителя, в том числе шероховатости его поверхности и размеров пор, фазового состояния Pd, в том числе размера и формы его кристаллитов, а также наличия микропримесей в активном компоненте или носителе, влияющих на спекание частиц палладия. Примеси углерода, германия, щелочноземельных или редкоземельных металлов могут снижать подвижность активного компонента, тогда как Pb, Bi, Cl, F или S, наоборот, повышают его подвижность и, соответственно, усиливают спекание [113].

3. Внедрение активного PdO в структуру оксидного носителя с образованием неактивных алюминатов.

4. Изменение зарядового состояния активного компонента в условиях реакции, а именно – переход более активного металл-оксидного состояния Pd⁰-PdO в менее активное оксидное PdO [48, 49], или даже PdO₂ [48], или разложение активного PdO до неактивного Pd⁰ [82, 121, 122, 126].

5. Неравновесный процесс адсорбции-десорбции воды или диоксида углерода при более низких температурах; это явление может быть связано с блокированием как анионных вакансий, так и поверхностных центров активации кислорода [35], с медленным образованием малоактивного $\text{Pd}(\text{OH})_2$ [8, 10, 56, 70, 83, 127, 128] или карбонатов [81], что особенно характерно для окислительных условий, когда в реакционной смеси соотношение $\text{O}_2:\text{CH}_4 \gg 2$ [32, 34, 53]. Существует две возможности снижения негативного воздействия водяного пара – увеличение температуры процесса или модифицирование носителя [129], в частности, уменьшение степени гидрофобности носителя [98] и введения добавок оксидов некоторых редкоземельных элементов или переходных металлов, а также оксидов с высокой мобильностью кислорода типа ZrO_2 или $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [36, 88, 130, 131].

6. Отравление активного компонента микропримесями соединений серы, присутствующими в отработавших газах, при этом H_2S (в восстановительной среде) и SO_2 (в окислительной среде) хемосорбируются селективно на палладиевых активных центрах, тогда как SO_3 , образующийся из SO_2 при окислении на Pd, реагирует как с активным компонентом с образованием PdSO_4 , так и с носителем с образованием, например, сульфатированного алюминия [31, 132, 133, 134, 135]. Использование сульфатируемых носителей и/или введение образующих термостабильные сульфаты оксидных добавок, например, BaO , замедляет дезактивацию палладиевых катализаторов по сравнению с катализаторами на инертных носителях (например, SiO_2), однако требует большего времени и/или более высоких температур на процесс регенерации, при этом регенерация невозможна в восстановительной среде, а только в окислительной [136].

7. Декорирование поверхности активного компонента в результате осаждения соединений фосфора и кремния из автомобильных смазок [87, 112].

8. Потеря части активного слоя блочных катализаторов из-за уноса с газовым потоком при высокой линейной скорости и/или из-за снижения адгезии с блочным носителем вследствие термошока.

Конечно, не исключено одновременное протекание нескольких процессов, приводящих к дезактивации катализатора: быстрой дезактивации из-за изменения зарядового состояния Pd и медленной дезактивации из-за спекания частиц PdO [121, 122]. Возможность стабилизации палладиевого катализатора окисления метана путем одновременной стабилизации оксидного носителя, затруднения перехода PdO→Pd и подавления роста частиц PdO была продемонстрирована в [100] на примере Pd катализаторов на мезопористом силикагеле SBA-15, стабилизированном ZrO₂.

Колоколообразное изменение активности катализатора во времени объясняется поочередным протеканием процессов активации и дезактивации. Так, согласно [95], начальное увеличение конверсии метана на предварительно восстановленных Pd катализаторах может быть обусловлено формированием более активного частично-окисленного палладия или слоя PdO на поверхности металлического Pd, а последующая дезактивация может быть вследствие избыточной стабилизации оксидной формы Pd электрофобными элементами носителя, что должно затруднить восстановление PdO метаном в Red-Ox-механизме Марса-ван Кревелена.

Оба процесса (активация и дезактивация) могут промотироваться при добавлении в ИРС (исходная реакционная смесь) водяного пара [10, 98, 104, 137], что наиболее наглядно показано на примере катализаторов PdO/CeO₂/ZrO₂, низкотемпературная активность которых (при T 300 °C) после многочасового индукционного периода возрастала только в присутствии воды в ИРС [102]. В то же время, по свидетельству [56], наличие водяного пара в ИРС приводит к исчезновению эффекта активации катализатора, приводящей к гистерезису в цикле зажигания-охлаждения.

Для автомобильных катализаторов окисления метана для обоих типов двигателей – работающих в стехиометрическом режиме и в избытке воздуха – эффекты химического и термического состаривания являются основной причиной дезактивации катализаторов [138]. Химические соединения, вызывающие старение, в основном берутся из специальных присадок к моторному маслу и/или примесей в автомобильном топливе. Присадки, действующие как детергенты (например, сульфонаты металлов), содержат щелочноземельные металлы, прежде всего Ca и Mg. Диалкилдитиофосфаты цинка (ZnDDP), обычно применяющиеся для уменьшения износа и повышения устойчивости к старению, содержат Zn, P и S. Антипенные присадки чаще всего содержат соединения кремния. Эти загрязняющие вещества могут улавливаться активной поверхностью каталитического блока. Кроме того, некоторые примеси непосредственно взаимодействуют с благородными металлами и оксидными компонентами активного слоя. Эффекты термосостаривания могут вызывать спекание частиц активного компонента, промоторов и самого носителя, уменьшая при этом каталитическую активность. Установление взаимосвязи между определенным эффектом состаривания автомобильного катализатора и вызванном им изменением конверсии метана на нем даже для каждого из компонентов выхлопных газов, взятых по-отдельности, является очень сложной задачей. Однако в случае реальных катализаторов из автомобильных нейтрализаторов после состаривания работающим двигателем, сложность мультифакторного анализа системы возрастает многократно и задача становится практически неразрешимой. Поэтому мы ограничимся рассмотрением влияния только отдельных компонентов выхлопных газов на активность палладиевых катализаторов в окислении метана.

В большинстве обсужденных работ, за редким исключением, активность катализаторов исследуется без добавления водяного пара в исходные метано-воздушные смеси, что принципиально отличается от условий практического использования таких катализаторов, так как присутствие больших количеств воды в газовом потоке может значительно изменять картину, что и было отмечено в тех немногих работах, где проводили сравнительные испытания катализаторов на

«сухой» ИРС (то есть, в отсутствие добавленного водяного пара) и на «влажной» ИРС (то есть, при введении большого (до 15% об.) количества водяного пара в исходную смесь). Более того, в работе [55] вообще высказывается сомнение в достоверности кинетических данных, полученных в проточных реакторах с использованием сухих метан-кислородных смесей, поскольку нарастающее ингибирование образующейся водой приводит к недифференциальному режиму. Именно по этим работам будет проведен анализ.

Как уже упоминалось выше, водяной пар, присутствующий в выхлопных газах, может оказать двойное действие на активность палладиевых катализаторов полного окисления метана – негативное из-за ингибирования окисления метана [34, 55, 72], и позитивное за счет промотирования удаления хлорида с поверхности катализатора при использовании хлоридных предшественников Pd [8, 139]. Кроме того, вода может модифицировать свойства носителя и/или активного компонента [8, 130], изменяя взаимодействие палладия с носителем или образуя менее активный поверхностный гидроксид палладия. В качестве примера, на рис. 1.11, 1.12, 1.13 показано влияние количества добавленного в ИРС водяного пара на конверсию метана на Pd катализаторах в стехиометрических ($\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$, $T=352\text{ }^\circ\text{C}$) [35] и окислительных [131] условиях. Вода, являющаяся одним из продуктов окисления метана, сильно замедляет скорость реакции. Степень снижения активности катализатора растет с увеличением концентрации H_2O в ИРС вплоть до 20% об.. Накопление собиранной воды на поверхности катализатора может вызывать постепенное снижение его активности при проведении реакции в проточном режиме [131], однако дезактивация обратима и катализатор может быть полностью регенерирован термической обработкой в потоке сухого воздуха или азота [10, 83]. Импульсное дозирование реагентов приводит к меньшей дезактивации, поскольку за временной интервал между импульсами вода успевает частично десорбироваться с поверхности, а проявляется эта дезактивация только в диапазоне значительно более низких температур по сравнению с проточными условиями [127].

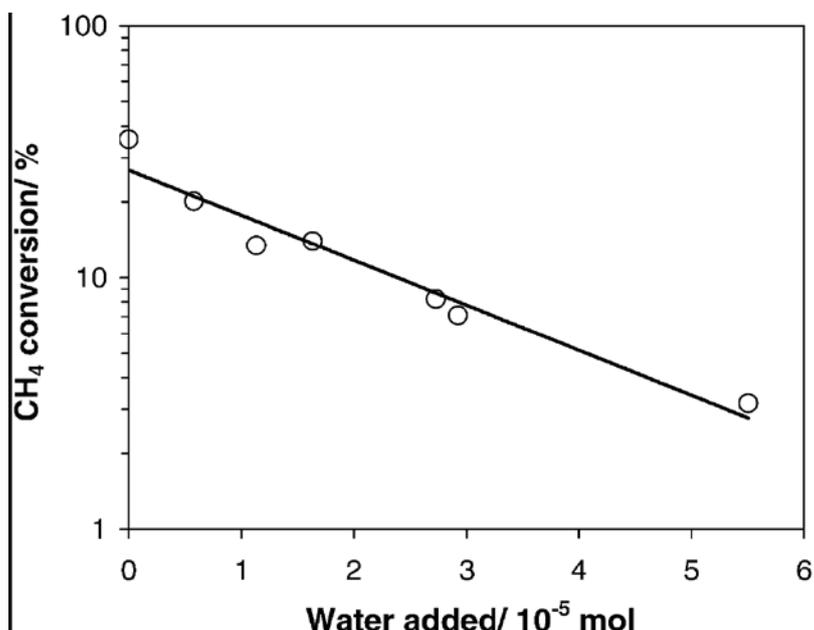


Рис. 1.11. Влияние добавок H_2O в ИРС на значения конверсии по метану в стехиометрических условиях [35]

Основные гипотезы механизма дезактивации палладиевых катализаторов под действием воды основаны на превращении активного в окислении метана оксида палладия (II) в малоактивный поверхностный гидроксид, стабильность которого снижается с увеличением температуры, поэтому ингибирующее влияние воды наиболее сильно проявляется при температурах ниже $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32]. Показано, что равновесие адсорбции-десорбции воды на палладиевых катализаторах устанавливается намного медленнее по сравнению со скоростью протекания реакции окисления метана [127]. Условия, при которых ингибирование водой становится пренебрежимо малым, зависят как от подвижности атомов кислорода носителя [130, 140], так и от концентрации водяного пара в ИРС и режима проведения эксперимента [83, 127, 131, 141]. Предполагается, что удаление воды из поверхностных ОН-групп с восстановлением активных центров PdO является лимитирующей стадией реакции в низкотемпературной области, что подтверждается экспериментально определенным порядком по воде, близким к -1 [65]. При более высоких температурах (выше $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) реакция переходит в другой температурный режим, когда лимитирующей стадией становится разрыв С-Н связи в молекуле метана, а порядок по воде из -1 превращается в нулевой [56]. Более того, имеются

данные о промотирующем влиянии воды на конверсию метана на коммерческих трифункциональных катализаторах в стехиометрических условиях во втором температурном режиме за счет протекания парового реформинга метана [142].

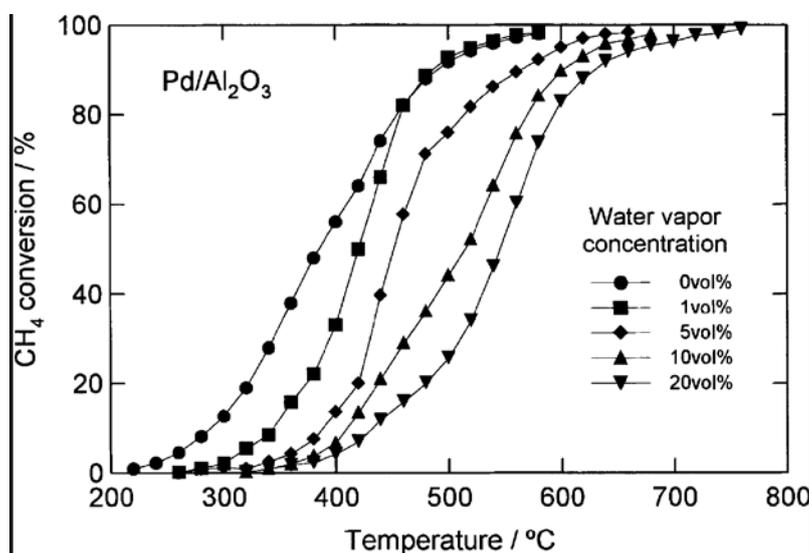


Рис. 1.12. Смещение кривых зажигания метана на Pd/Al₂O₃ в окислительных условиях к высоким температурам с увеличением количества H₂O в ИРС [131]

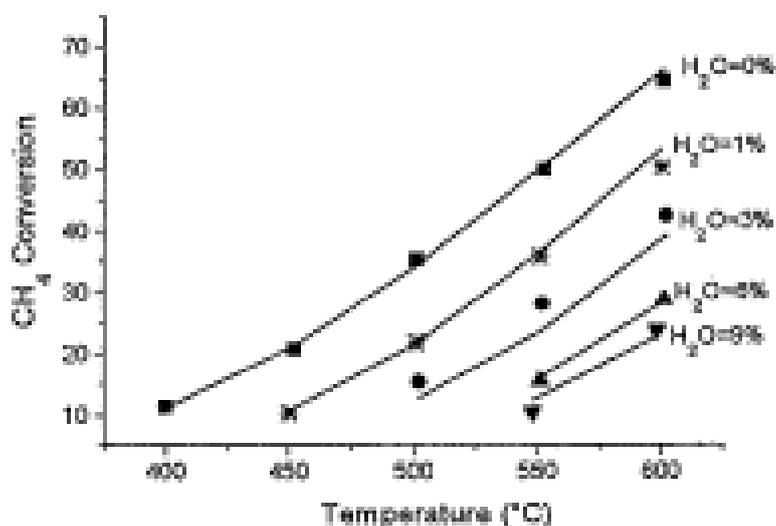


Рис. 1.13. Смещение кривых зажигания метана на Pd/Al₂O₃ в окислительных условиях к высоким температурам с увеличением количества H₂O в ИРС [72]

Что касается второго продукта полного окисления метана на палладии - CO₂, то однозначного представления о его влиянии пока нет из-за несколько противоречивой и очень скудной информации по этому вопросу. Никакого влияния

CO₂ на скорость реакции не было замечено в работах [9, 70], хотя в ИРС вводили 26 об.% CO₂, как и в [55] с 5% об. CO₂ в ИРС, и в [135] с 0.8% об. CO₂. По данным [34], эффект углекислого газа более сложный: небольшие количества CO₂ (до 0.5 об.%) вообще не влияют на скорость окисления 1% метана в воздухе, тогда как при большей концентрации (0.5-0.82 об.%) CO₂ сильно ингибирует окисление метана, снижая скорость по -2 порядку. Однако никакого объяснения этому непонятному эффекту в работе не приведено. Большой вклад в понимание проблемы ингибирования окисления метана на катализаторе Pd/Al₂O₃ продуктами реакции внесла работа [32], в которой вводили 20% CO₂ или 2.7% H₂O в ИРС (1% CH₄ в воздухе). Было показано, что отравление поверхности катализатора продуктами реакции обратимо и резко уменьшается с повышением температуры, при этом величина эффекта CO₂ намного меньше, чем H₂O (увеличение T₅₀ на 3.5 и 42 °С, соответственно), хотя снижение конверсии при резком введении CO₂ в ИРС тоже весьма заметно. Кроме того, ингибирующие эффекты CO₂ и H₂O оказались не аддитивны и взаимозависимы, так как в присутствии водяного пара в ИРС добавление туда же CO₂ больше не снижало активность катализатора, что было объяснено конкурентным блокированием одних и тех же активных Pd центров, с которыми вода связывается намного прочнее. Подобные, но более интенсивные эффекты наблюдались при добавлении 9% CO₂ и/или 18% H₂O в ИРС при окислении метана на катализаторах Pd/ZrO₂ или Pd/(Zr,La)-CeO₂: увеличение T₅₀ примерно на 40 и 120 °С, соответственно, и отсутствие влияния добавления CO₂ в присутствии больших количеств воды в ИРС, кроме того, в этой системе негативный эффект H₂O проявлялся вплоть до 800 °С [141]. Авторы предположили, что большая основность ZrO₂ и CeO₂ по сравнению с Al₂O₃ и SiO₂, приводящая к большей адсорбируемости CO₂ этими носителями, усиливает негативное влияние CO₂. Уменьшение активности Pd/Al₂O₃ в присутствии 2% об H₂O в ИРС было еще больше выражено при увеличении времени состаривания катализатора в реакционных условиях [135]. Применительно к практическому использованию палладиевых катализаторов для дожигания выхлопных газов это означало, что проблему представляет только дезактивация катализатора водой. В качестве одного из способов уменьшения

эффекта H_2O предлагается использовать носители с большой афинностью к воде (например, Al_2O_3), на котором показана более высокая начальная активность по сравнению с Pd/SiO_2 (меньшая афинность к H_2O) [15].

В ряде работ [139, 143] изучалось влияние гидротермальной обработки палладиевых катализаторов на активность в окислении метана. Было показано, что 24-часовая обработка бесхлоридного $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии 10% об. водяного пара (в условиях, моделирующих состаривание катализаторов для дизельных двигателей, работающих на природном газе) несколько ухудшает активность в сухих условиях (T_{50} растет на $30\text{ }^\circ\text{C}$) и практически не сказывается во влажной смеси (10% H_2O) [143]. Для Cl-содержащего $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4-часовая гидротермальная обработка при температурах до $600\text{ }^\circ\text{C}$ включительно даже увеличивала активность катализатора благодаря удалению хлора, тогда как состаривание при 700 и $800\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к значительному снижению активности катализатора [139].

1.7. Промотированные палладиевые катализаторы $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Существуют работы, в которых активность и стабильность палладиевых катализаторов полного окисления метана пытались повысить за счет промотирования благородными металлами, при этом положительный эффект чаще наблюдался от добавок Pt или Rh, изредка Au, однако литературные данные весьма противоречивы. Так, Nagai [120] обнаружил позитивное влияние добавки 0.1% Pt на активность и стабильность 0.5% $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов полного окисления метана воздухом в сухой смеси (рис. 1.14), связанное как с увеличением дисперсности частиц PdO в присутствии платины для свежего катализатора, так и со стабилизацией оксида палладия от спекания в условиях реакции.

В работе [80] подобный же эффект синергизма платины и палладия на Al_2O_3 наблюдали при использовании газовой смеси ($\text{CH}_4 - 0.3\%$, $\text{O}_2 - 5\%$), содержащей 14 % H_2O . Начальные конверсии метана на обоих образцах были сравнимы ($\sim 80\%$), однако Pd катализатор быстро дезактивировался с течением времени до 10% конверсии, тогда как активность Pd-Pt образца после небольшого начального

снижения оставалась постоянной в течение продолжительного времени (конверсия ~50%).

В то же время, по данным Persson [144], любые добавки, в том числе Ni, Co, Pt, Rh и Au, приводят к снижению активности палладиевых катализаторов (рис. 1.15). Влияние содержания Pt в биметаллическом катализаторе Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ было изучено в [145], где показано, что для обеспечения высокой активности Pd катализатора, особенно после активации несколькими окислительно-восстановительными циклами, отношение Pt/Pd должно быть около 0.1 из-за сильного ингибирования платиной реокисления Pd⁰. С увеличением количества Pt прогрессивно возрастает доля трудноокисляемого палладия, которая при Pt/Pd=1 становится равной 100%.

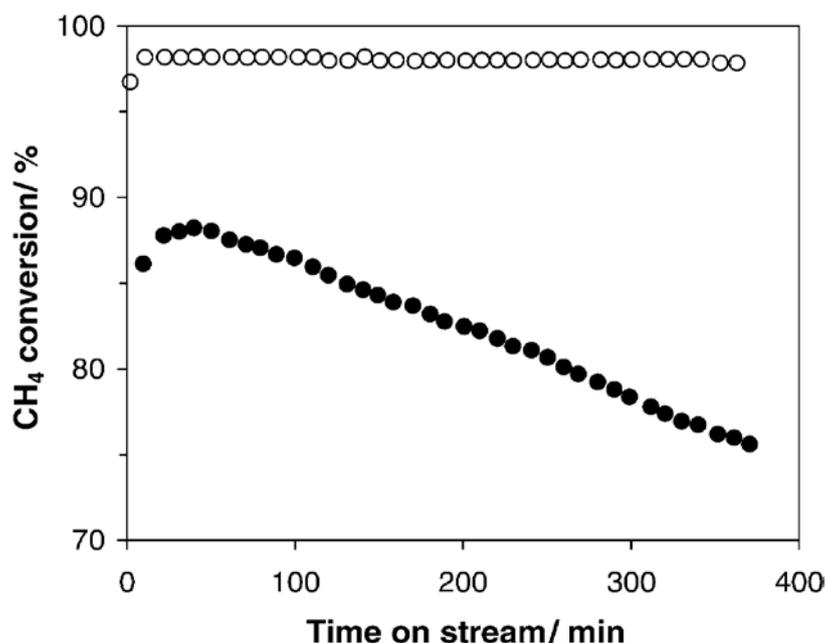


Рис. 1.14. Результаты ресурсных испытаний 0.5% Pd/ α -Al₂O₃ (●) и 0.5% Pd–0.1% Pt/ α -Al₂O₃ (○) катализаторов в окислении метана. Условия реакции: T=350 °C, 0.5% CH₄ в воздухе, 18000 ч⁻¹ [120]

В работе [146] подтверждено, что небольших добавок Pt достаточно для повышения начальной активности Pd катализатора, однако показано, что для повышения стабильности конверсии метана долю платины нужно увеличить до 0.33-0.5. Повышение позитивного эффекта добавления платины на активность свежих образцов катализаторов при увеличении температуры окисления метана

(500 °C и выше) было показано в [147], и в этой же работе отмечена возможность снижения загрузки благородных металлов в биметаллическом образце без изменения каталитической активности за счет замены части палладия лантаном.

В ряде работ на бинарных Pd-Pt катализаторах было показано повышение эффективности окисления метана [80, 120, 128, 139, 148, 149, 150, 151, 152] и намного большая стабильность каталитической активности при длительных испытаниях [88, 120, 122, 128, 150, 152, 153] по сравнению с монометаллическими палладиевыми и/или платиновыми катализаторами. Меньшая дезактивация при добавлении водяного пара в ИРС и полное восстановление активности при переключении на сухую смесь отличает Pt-Pd от Pd катализаторов [83, 139].

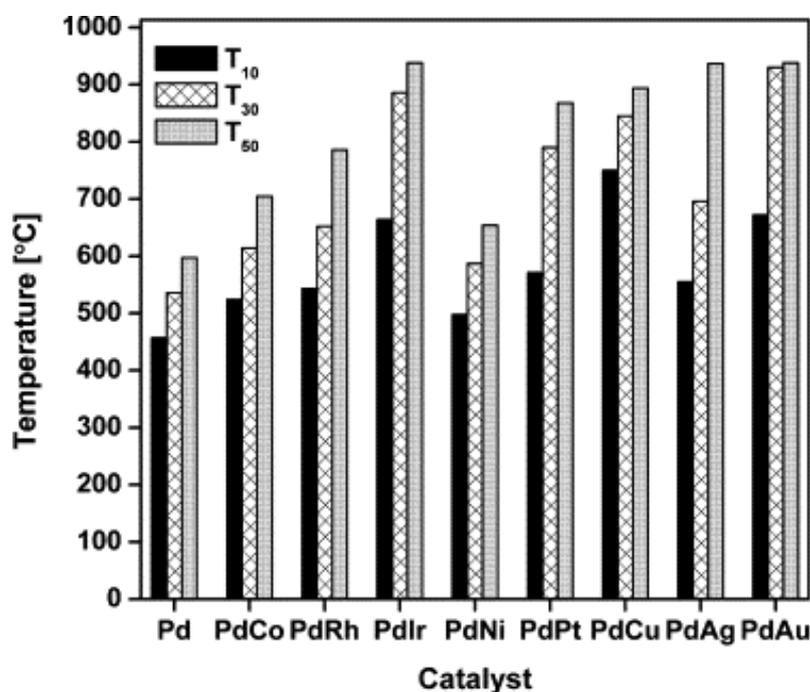


Рис. 1.15 Результаты испытаний промотированных катализаторов по данным [144]

В литературе также отмечена большая устойчивость Pt-Pd катализаторов к мягкой гидротермальной обработке [152, 154]. Есть и теоретические работы, в которых рассчитывается энергетика активации метана на монометаллических Pt и Pd и бинарных Pd-Pt частицах [50, 155]. Согласно работе [148], в которой сравнивались активности Pd-Pt и монометаллических Pd и Pt катализаторов на оксидах алюминия и циркония, бинарные образцы обладают большей

эффективностью даже при меньшем суммарном содержании компонентов, причём они превосходят монометаллические по трем параметрам: температуре зажигания, скорости увеличения конверсии с ростом температуры и температуре 90%-ной или полной конверсии метана. Более высокие величины энергии активации и предэкспоненциального фактора по сравнению с монометаллическими образцами (эффект более выражен для катализаторов на анатазе) свидетельствуют о том, что хотя бы один из компонентов активного центра находится в металлическом состоянии. Исследование влияния способа приготовления бинарных катализаторов привело авторов [156] к выводу о преимуществе способа контролируемых поверхностных реакций, особенно реакций прямого восстановления, которые обеспечивают близкий контакт компонентов катализатора и более высокую активность в окислении метана; в работе отмечено, что «эффект памяти» сохраняется и после окислительных или восстановительных обработок катализаторов и длительного состаривания в реакционной среде при 600 °С.

Также противоречивы представления о влиянии добавок Rh на активность палладиевых катализаторов окисления метана – отсутствие влияния на каталитическую активность и сдвиг оптимального стехиометрического соотношения воздух:топливо (условия максимальной конверсии метана) в более восстановительную область [157], увеличение активности с небольшим понижением термической стабильности [158], небольшое снижение активности без повышения стабильности [119], снижение активности, но повышение стабильности и, соответственно, активности состаренных образцов [153]. Причина возникновения подобных разногласий заключается, по-видимому, как в разных условиях тестирования катализаторов, так и в технологии приготовления и термических обработок образцов катализаторов и тонкостях введения в них промотирующих добавок.

Поведение трехкомпонентного Pt-Pd-Rh катализатора изучалось в [159], но сравнительного тестирования с монометаллическим палладием в работе не проведено.

Таким образом, несмотря на достаточно подробное изучение влияния добавок других благородных металлов на каталитические свойства палладия в реакции полного окисления метана, наблюдаемая противоречивость данных не позволяет сделать окончательные выводы о степени эффективности применения данного способа для повышения активности и стабильности нанесенных палладиевых катализаторов.

1.8. Заключение

Активность Pd катализаторов в окислении метана достаточно сложным образом зависит от зарядового состояния активного компонента, размера и морфологии его частиц, природы носителя и предшественника, условий процесса и т.п. Основной проблемой Pd катализаторов является быстрая дезактивация в условиях реакции, механизм которой требует дальнейшего, более подробного, изучения. Несомненно, что дезактивация обусловлена одновременным действием ряда факторов, в числе которых обратимое отравление палладия водяным паром с образованием менее активного в окислении метана гидроксида палладия и спекание в жестких реакционных условиях, особенно сильно выраженное при использовании хлорсодержащих предшественников. Стабильность катализаторов полного окисления метана может быть повышена путем введения промоторов, однако обилие противоречивых данных не позволяет подобрать оптимальный состав катализатора для использования в реальных условиях дожигания метана в автомобильных нейтрализаторах. Анализ литературных данных показывает, что большую устойчивость к водяному пару могут дать оптимально подобранные оксидные добавки, например, NiO, Co₃O₄, SnO₂. Однако в большинстве случаев повышение устойчивости к одному из негативных факторов (например, к H₂O) приводит к снижению общей активности катализатора, зачастую являющейся более низкой, чем активность полностью отравленного непромотированного образца. Поэтому проблема пока далека от решения. В описанных промышленных катализаторах наряду с палладием имеются небольшие

количества родия и платины, но эти катализаторы вряд ли представляют собой последние разработки.

Таким образом, противоречивость сведений о механизме протекания реакции полного окисления метана, структуре активных центров, наличии размерных эффектов, а также о роли и природе промотирующих добавок усложняет задачу точного и качественного анализа данных в вопросе создания высокоэффективного каталитического нейтрализатора выхлопных газов автомобильных двигателей, работающих на природном газе.

Ранее нами были приготовлены, испытаны на проточно-циркуляционной каталитической установке и исследованы различными физико-химическими методами катализаторы Pd-MO_x/Al₂O₃ (M = Ni, Co, Sn и Pt) и монометаллические образцы сравнения Pd/Al₂O₃. По результатам работы было показано, что наиболее активными и стабильными являются Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторы, как в условиях безводной ИРС, так и при добавлении 2-3% об. водяного пара, что совпадает с данными большинства исследователей [80, 120, 128, 139, 160, 161, 162, 163, 164]. Pd-Ni и Pd-Co катализаторы проявляют более высокую активность, чем непромотированный образец сравнения Pd/Al₂O₃, однако малостабильны и быстро дезактивируются в условиях реакции [165, 166, 167].

В рамках концепции протекания реакции полного окисления метана по механизму Марса-ван Кревелена [166] и с учётом совокупности полученных результатов, можно сделать выводы о том, что роль промоторов сводится к снижению окислительно-восстановительного потенциала активного компонента в случае добавок NiO и Co₃O₄, либо же к формированию в условиях реакции смешанной высокоактивной и стабильной фазы Pt⁰-PdO, обеспечивающей максимальную активность и стабильность Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов в реакции дожигания CH₄ [4, 165, 167, 168].

Проведение исследования нанесенных Pd-Pt/γ-Al₂O₃ катализаторов полного окисления метана с учётом размерных эффектов, содержания промотирующей добавки, метода приготовления образцов, используемых предшественников палладия и осуществления каталитических экспериментов в условиях точного

дифференциального режима (с применением проточно-циркуляционной лабораторной каталитической установки) может значительно прояснить и уточнить данные о влиянии вышеуказанных факторов на протекание реакции полного окисления CH_4 .

С учётом противоречивости данных литературного обзора о влиянии предшественника, используемого в приготовлении катализаторов, дисперсности частиц палладия и состава двухкомпонентных Pd-Pt катализаторов на каталитические свойства в реакции полного окисления метана в ходе исследования были поставлены следующие задачи:

- исследование влияния природы предшественника на каталитические свойства монометаллических $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции окисления метана;
- изучение размерного эффекта на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах в реакции дожигания CH_4 ;
- определение влияния соотношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности палладийсодержащих катализаторов на их каталитические свойства в целевой реакции;
- изучение влияния объёмного и поверхностного соотношения Pd:Pt в бинарных Pd-Pt/ Al_2O_3 катализаторах на их активность и стабильность в реакции полного окисления метана;
- приготовление и исследование образца Pd-Pt/ Al_2O_3 катализатора с оптимальной дисперсностью и соотношением Pd:Pt, обеспечивающих максимальные уровни активности и стабильности в реакции полного окисления метана.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы

В качестве исходных веществ для приготовления катализаторов и растворов предшественников использовали: раствор нитрата палладия (II) (НПО «Аурат», содержание Pd 25.9%), раствор нитрата платины (IV) (Delphi, содержание Pt 24.7% масс.), ацетат палладия (II) Pd(CH₃COO)₂ (НПО «Аурат», содержание Pd 47.7%), хлорид палладия (II) (НПО «Аурат», содержание Pd 60.1%), концентрированная азотная кислота (d=1.41 г/мл, СигмаТек, х.ч.), ледяная уксусная кислота (d=1.05 г/мл, СигмаТек, х.ч.), лимонная кислота 1-водная (Экрос, ч.д.а.).

2.2. Приготовление растворов-предшественников

2.2.1. Приготовление растворов нитратов палладия и платины

Раствор А нитрата палладия (II) был получен из коммерческого реактива (НПО «Аурат»). Первоначальный коммерческий раствор с содержанием Pd 25.9% масс. при разбавлении терял устойчивость, в результате чего происходил гидролиз с образованием малорастворимых гидроксокомплексов Pd(II), поэтому исходный раствор был стабилизирован пропусканием диоксида азота через его объем, после чего полученное вещество разбавили дистиллированной водой. Конечный раствор – вязкая жидкость красного цвета с содержанием палладия 10.5% масс.

Раствор В нитрата платины (IV) представляет собой коммерческий реактив (Delphi) с содержанием платины 24.7% масс., мольное соотношение [Pt⁴⁺]:[NO₃⁻] составляет 1:5 (по паспортным данным).

Раствор ацетата палладия (II) готовили растворением необходимого количества твёрдого ацетата палладия (II) в ледяной уксусной кислоте при нагревании.

2.3. Приготовление катализаторов

При приготовлении катализаторов для лабораторных испытаний использовался γ - Al_2O_3 марки ТКА-432 фирмы Sasol ($S_{\text{БЭТ}}=215 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $1.25 \text{ см}^3/\text{г}$). Исходный γ - Al_2O_3 дробили и отбирали фракцию с размером гранул 0.25 - 0.50 мм. В качестве растворителя при приготовлении катализаторов использовали дистиллированную воду.

2.3.1. Приготовление монометаллических Pd катализаторов на γ - Al_2O_3

Монометаллические 1%-ные палладиевые и платиновые катализаторы готовили либо методом влажной пропитки с использованием четырехкратного избытка растворителя по сравнению с влагоемкостью носителя, либо пропиткой по влажёмкости. В качестве предшественника палладия использовали раствор А, для образца PdAc использовался раствор ацетата палладия (II). Исходные растворы модифицировались добавками различных органических кислот с целью изменения кислотности, вследствие чего удавалось варьировать дисперность частиц активного компонента в конечных катализаторах. Избыток растворителя удаляли на ротационном испарителе в вакууме водоструйного насоса, после чего образцы сушили при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов и прокаливали с варьированием значений температуры и продолжительности термообработки.

Шифры, используемые растворы-предшественники и добавки, а также параметры температурной обработки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры приготовления монометаллических катализаторов (ЛК- лимонная кислота, УК – уксусная кислота)

Образец	Предшественник/ пропитка	Добавки	Параметры термообработки	
			Температура, °С	Время, ч
Pd1	А/влажная	ЛК (1 моль/моль Pd)	400	4
Pd2	А/влажная	-	500	3
Pd3	А/по влагоемкости	-	600	2
Pd7	А/по влагоемкости	УК (40% раствор)	600	2
PdN	А/влажная	-	400	4
PdAc	Ацетат палладия/влажная	-	400	4
PtR	В/влажная	-	500	3
Pdk3	Pd(OH) ₂ +HNO ₃ /влажная	ЛК (1 моль/моль Pd)	400	4
Pdk4	Pd(OH) ₂ +HNO ₃ /по влагоемкости		600	2
Pdk6	Pd(OH) ₂ +HNO ₃ /по влагоемкости	УК (40% раствор)	600	2

2.3.2. Приготовление монометаллических Pd/γ-Al₂O₃ катализаторов с «корочковым» распределением активного компонента для *in situ* РФЭС экспериментов

Для получения нанесенных катализаторов с «корочковым» распределением активного компонента по зерну носителя (что способствует значительному увеличению интенсивности пиков в РФЭС-спектрах нерастертых гранул образцов катализатора даже при миллибарных давлениях) использовали раствор нитрата

палладия (II), полученный растворением гидроксида палладия (II) в концентрированной азотной кислоте. Гидроксид палладия (II) получали из хлорида палладия (II) по методике, предложенной в патенте [169]. Массовая доля Pd в азотнокислом растворе составляла 12.5-13.0 %. Далее, для получения «корочковых» образцов (Pdк3, Pdк4, Pdк6) с различной дисперсностью частиц активного компонента использовались те же параметры нанесения, сушки и прокаливания, что и для катализаторов Pd1, Pd3 и Pd7, соответственно.

2.3.3. Приготовление бинарных Pd-Pt катализаторов на γ -Al₂O₃

Бинарные Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторы готовили методом влажной пропитки носителя с четырехкратным избытком по влагоемкости водным раствором-предшественником, полученным смешением растворов А и В в соотношении, обеспечивающем необходимую мольную долю Pt в катализаторе. Катализатор сравнения Pt/Al₂O₃ готовили методом влажной пропитки носителя раствором В. Избыток растворителя отгоняли, после чего сушили образцы при 120 °С 3 часа и прокаливали при 500 °С 3 часа.

2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов

Дисперсность и размеры частиц активного компонента и промотирующей добавки определяли методами рентгеновского фазового анализа (РФА/XRD), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/ТЕМ) и хемосорбционным анализом. Зарядовое состояние Pd, а также равномерность распределения частиц палладия и платины по зерну катализатора определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС/XPS). Содержание Pd и Pt в твердых образцах и/или растворах определяли с помощью атомной эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме (AES-ICP) на приборе Optima 4300 фирмы Perkin Elmer. Твердые образцы предварительно переводились в раствор нагреванием навески со смесью азотной и серной кислот.

Рентгеновский фазовый анализ. Исследование образцов методом рентгеновского фазового анализа производилось на универсальном порошковом

рентгеновском дифрактометре Ultima IV с медным катодом на излучении CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Съемку осуществляли путем сканирования по точкам в интервале углов (2θ) от 10 до 120 с шагом сканирования $\tau=0,050$ и временем накопления 10 с в каждой точке. Идентификация фаз производилась с использованием демонстрационной рентгеновской базы ICSD [170]. Размер кристаллитов фаз определялся по уширению дифракционных пиков методом Шеррера.

Просвечивающая электронная микроскопия. Распределение частиц по размерам на поверхности катализаторов и средний размер частиц активного компонента определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEM-2010, Jeol Co., Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа. Для определения размеров частиц и их распределения по размерам использовали программу «Analysis,iTEM v.5» (Soft Imaging System GmbH, 2004). Для построения гистограммы использовалась выборка из 200-700 измеренных частиц для каждого образца. Локальный энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ нанесенных частиц осуществляли на спектрометре EDAX (EDAX Co.), оснащенном Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 127 эВ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Стандартные измерения РФЭ-спектров проводились на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с полусферическим анализатором PNOIBOS-150 MCD-9 (излучение $\text{MgK}_\alpha - h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий медный скотч. Для калибровки фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия $\text{Al}2p$ (74.5 эВ) и $\text{Al}2s$ (119.3 эВ) от алюминия, входящего в состав Al_2O_3 -носителя катализатора. Обработку данных и разложение на отдельные компоненты различных регионов РФЭ-спектров катализаторов производили с

помощью программ XPSPeak 4.1 и CasaXPS 2.3.16. Определение относительного содержания элементов на поверхности катализаторов и соотношение атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированным на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [171].

In situ РФЭС исследования были проведены на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB “High Pressure” с использованием излучения Al K α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Данный спектрометр позволяет записывать фотоэлектронные спектры при давлении газа или реакционной смеси над образцом до 0.1 мбар [172]. Это достигается с помощью специальной ячейки высокого давления, которая встраивается в камеру анализатора спектрометра и уплотняется витоновыми кольцами. Для создания перепада давления между ячейкой и другими частями спектрометра используется двухступенчатая дифференциальная откачка электронных линз и анализатора, рентгеновской пушки и квадрупольного масс-спектрометра с помощью высокопроизводительных диффузионных насосов. В ячейке присутствуют два отверстия малого диаметра (3 - 5 мм) – для входа рентгеновского излучения и для выхода фотоэлектронов в анализатор, а также для напуска газа или реакционной смеси.

Напуск реагентов в ячейку осуществлялся с помощью прецизионных регуляторов расхода газа SEC-Z512MGX (Horiba, Япония). Для измерения давления реакционной смеси применяли датчик абсолютного давления Baratron MKS-121A (MKS, США), работающий в диапазоне давлений от 10^{-3} до 1 мбар.

Для анализа изменения состава газовой фазы над поверхностью образца непосредственно в ходе каталитической реакции использовался квадрупольный масс-спектрометр с независимой дифференциальной откачкой QME-220 производства фирмы Pfeiffer (Германия). В ходе экспериментов проводилось измерение следующих сигналов: H $_2$ ($m/z = 2$), CH $_4$ ($m/z=15$ и $m/z=16$), H $_2$ O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), O $_2$ ($m/z =16$ и $m/z= 32$) и CO $_2$ ($m/z = 44$).

Для проведения *in situ* экспериментов использовались нерастертые гранулы катализаторов, которые располагались в держателе специальной конструкции из сетки из нержавеющей стали, закрепленном на термодесорбционном держателе. Использование сетки позволило обеспечить обдувание всей поверхности гранул катализаторов реакционной смесью. Контроль температуры в ходе проведения экспериментов осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, прикрепленной к корпусу держателя образцов точечной сваркой.

Определение активной поверхности катализаторов методом хемосорбции CO. Поверхность активного компонента определяли методом хемосорбции CO в режиме импульсного титрования на хемосорбционном анализаторе «Хемосорб» («Современное лабораторное оборудование», Россия). Навеску катализатора (100 мг) в оксидной форме помещали в U-образный кварцевый реактор и восстанавливали в потоке H₂ (100 мл/мин) при нагреве до 350 °С со скоростью 20 °С/мин. По достижении заданной температуры реактор продували гелием с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого в импульсном режиме в реактор подавали CO (100 мкл) до достижения постоянного количества оксида углерода на выходе из реактора (определяемого с помощью детектора по теплопроводности). Далее рассчитывали общий объем CO, хемосорбированного образцом.

При определении дисперсности частиц PdO_x методом хемосорбции могут наблюдаться значительные погрешности вследствие существенного изменения фазового объёма частиц при восстановлении оксида палладия, имеющего тетрагональную структуру, до металла (ГЦК решётка). Поэтому расчёт дисперсности D_m в предположении сферичности частиц PdO_x и PtO_y проводили по формуле:

$$D_m = \frac{6 \times V_m}{a_m \times d_T} \times 100\% \quad (9),$$

где V_m - атомный объём (нм³); a_m - средняя площадь поверхности, занимаемая одним атомом (нм²); d_T - средний диаметр частиц (нм), исходя из данных ПЭМ.

$$V_m = \frac{M \times 10^{21}}{\rho \times N_a} \quad (10),$$

где M – молярная масса (Pd – 106.4 г/моль, Pt – 195.1 г/моль), ρ – плотность металла (12.04 г/см³ для Pd, 21.50 г/см³ для Pt).

$$a_m = \frac{1 \times 10^{14}}{\sigma} \quad (11),$$

где σ – концентрация атомов металла на поверхности ($1.27 \cdot 10^{15}$ /см² для Pd, $1.25 \cdot 10^{15}$ /см² для Pt).

2.5. Каталитические испытания

Для проведения каталитических испытаний приготовленных катализаторов в стационарных условиях была сконструирована лабораторная каталитическая установка с проточно-циркуляционным реактором. Схема установки представлена на рис. 2.1. Задание и контроль состава газовой смеси осуществлялся с помощью автоматической системы дозирования, состоящей из четырех регуляторов расхода газа (РРГ), блока управления и компьютера. Для добавления в исходную смесь избытка водяных паров использовался сатуратор. Задание и контроль температуры сатуратора осуществлялось с помощью контрольного термометра термостата. Анализ конечной реакционной смеси (КРС) производился на газовом хроматографе «Цвет 500 М», модернизированном блоком управления ИРМ-10 фирмы «Хромосиб», с помощью системы из трех детекторов: двух параллельных детекторов по теплопроводности (катарометров) для анализа содержания кислорода и водорода (К1) и для анализа содержания паров воды (К2); и детектора ионизации в пламени (ДИП), определяющим содержание метана, присоединенном последовательно после К1. Между К1 и ДИПом в конструкцию установки встроен метанатор, позволяющий с высокой точностью определять также содержание углекислого и угарного газов в КРС. Для разделения компонентов КРС использовали хроматографическую колонку длиной 2.0 м. и диаметром 2.0 мм., заполненную активированным углем. Для определения количества водяного пара в КРС использовалась хроматографическая колонка длиной 1.5 м. и диаметром 2.0 мм., заполненная

адсорбентом Porapak-T. Оцифровка и обработка данных хроматографического анализа производилась с помощью программы «Хромос».

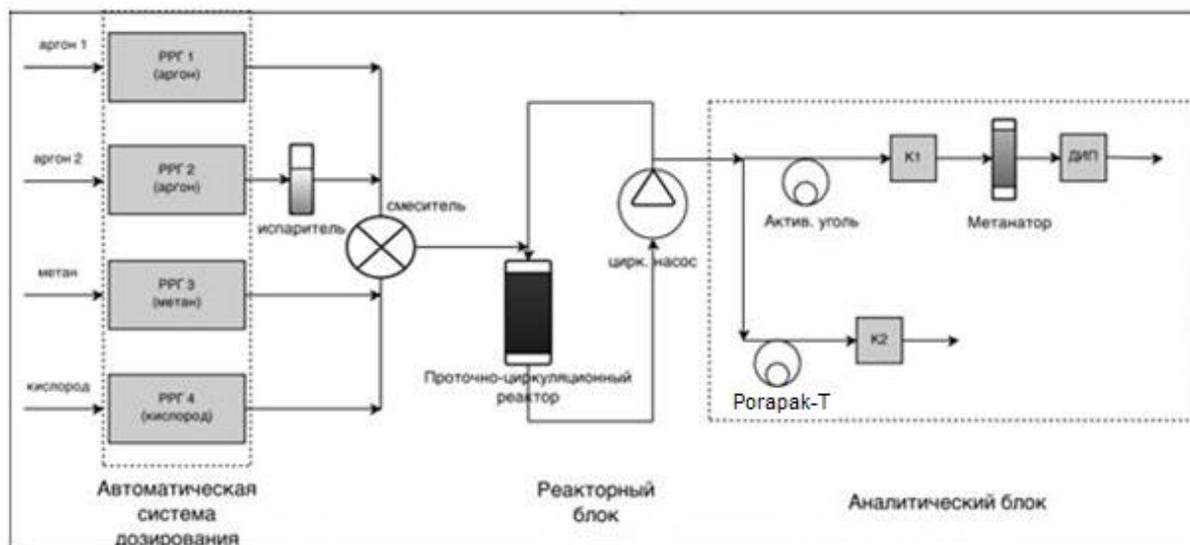


Рис. 2.1. Принципиальная схема лабораторной проточно-циркуляционной каталитической установки

Для получения данных об активности и стабильности приготовленных катализаторов проводили испытания в изотермическом режиме на лабораторной каталитической установке.

Скорость реакции W при фиксированном значении потока u для реакции первого порядка по метану рассчитывается по формуле:

$$W(\text{мл/моль}_{Pd} \cdot \text{с}) = \frac{C_0(\text{CH}_4) - C(\text{CH}_4)}{m(\text{г}_{Pd})} \times u(\text{мл/с}) \times 106.4 (\text{с}^2/\text{моль}) \quad (11),$$

где m – масса Pd в образце, г., $C_0(\text{CH}_4)$ и $C(\text{CH}_4)$ – измеренные при одной и той же температуре начальная и текущая объемные концентрации метана (об. %), соответственно.

Испытания в изотермическом режиме позволяют установить изменение активности образцов во времени при заданной температуре (380 и 430 °С), постоянной скорости потока (20 л/ч) и фиксированном составе ИРС (1% CH_4 , 5% O_2 , баланс – He). Данные получали как с использованием ИРС без добавления избытка водяного пара, так и при добавлении 2-5% водяного пара. Регистрация изменения степени конверсии во времени позволяет рассчитать по формуле (11) удельную скорость каталитической реакции полного окисления метана с

периодичностью в 5-10 минут. Продолжительность испытаний составляла 240 минут, так как по результатам всех экспериментов, данного времени оказалось достаточно для выхода на плато кривой, отражающей зависимость изменения активности от времени. Усреднённую по трем последним точкам скорость реакции W_{240} через 240 минут после начала использовали в качестве меры активности исследуемых катализаторов. Навески катализаторов при проведении испытаний в изотермическом режиме подбирались таким образом, чтобы начальная конверсия метана составляла $50 \pm 10\%$.

Для учёта влияния дисперсности частиц Pd на активность катализаторов итоговой мерой активности образцов служила величина частоты оборотов реакции (turnover frequency, TOF, с^{-1}) при температуре T, рассчитываемая по формуле:

$$TOF_T (\text{с}^{-1}) = \frac{W_{240} (\text{мл/мольPd} \cdot \text{с})}{22414 \text{ мл/моль} \times D_m} \times 100\% \quad (12),$$

где W_{240} – скорость реакции через 4 часа после начала испытаний при температуре T; D_m – дисперсность частиц Pd, %.

Глава 3. Влияние природы предшественника на каталитическую активность Pd/Al₂O₃

3.1. Результаты кинетических исследований

Влияние природы предшественника на активность и стабильность монометаллических Pd/Al₂O₃ катализаторов определяли по результатам испытаний в изотремическом режиме образцов PdN и PdAc, приготовленных из нитрата и ацетата палладия, соответственно, в реакции полного окисления метана при различных температурах и составе ИРС. Физико-химические характеристики исследуемых катализаторов приведены в таблице 3.1. На рис. 3.1 представлены зависимости скорости реакции от времени при температурах 380 и 430 °С в условиях исходной ИРС либо с добавлением 5% об. водяного пара.

Таблица 3.1. Физико-химические характеристики образцов PdN и PdAc

Образец	Состав	Размер частиц Pd, нм			Дисперсность, % ПЭМ / СО
		ПЭМ	Хемосорбция СО	ОКР по РФА	
PdN	1.04% Pd	2.2±0.4	2.3	1.5	50.9 / 48.7
PdAc	0.75% Pd	3.6±2.5	3.5	2.5	31.1 / 32.0

Из приведенных данных следует, что монометаллические катализаторы, полученные из нитрата палладия, при более низкой начальной активности в условиях реакции стабильны [105], тогда как катализаторы, полученные из ацетата палладия и имеющие гораздо более высокую начальную активность, сильно дезактивируются с течением времени. Более высокая начальная активность образцов, приготовленных с использованием ацетата палладия в качестве предшественника, была также отмечена в работах [16, 18, 21].

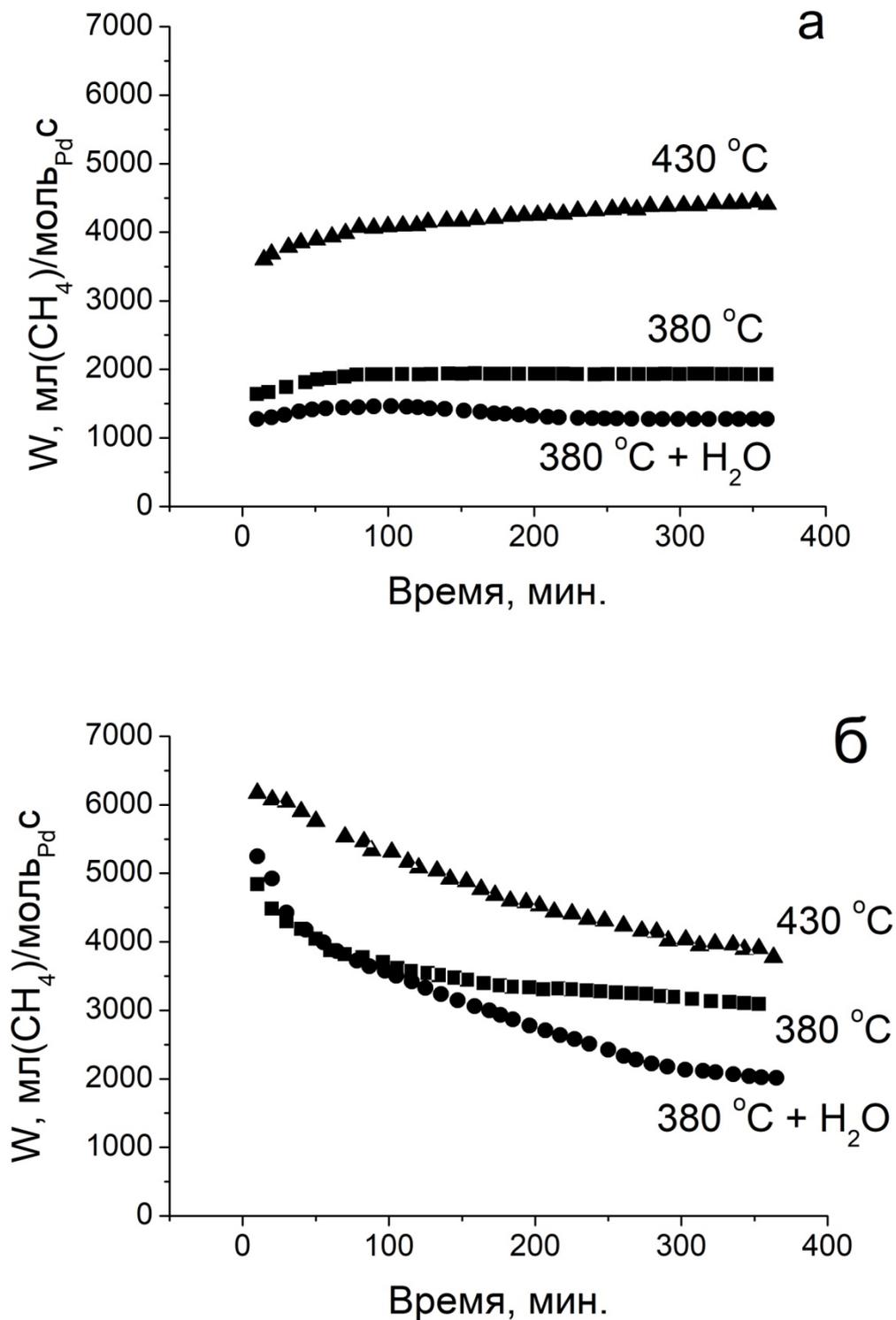


Рис. 3.1. Результаты исследования влияния растворов-предшественников на каталитические свойства Pd/Al₂O₃ в реакции полного окисления метана. а) образец PdN; б) образец PdAc. Условия: CH₄ – 1%, O₂ – 5%, H₂O – 0-5%, баланс – He, скорость потока – 20 л/ч, t=4 ч

3.2. Влияние реакционных условий на соотношение Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности катализатора

Анализ спектров Pd3d, измеренных как до, так и после реакции показал, что все катализаторы обладают достаточно высокой окислительно-восстановительной лабильностью, что доказывается существенным изменением формы линии Pd3d в ходе записи спектра (рис. 3.2, 3.3). Легко увидеть, что начальное зарядовое состояние палладия, исходно окисленное (энергия связи ($E_{св}$) линии Pd3d_{5/2} - 337,2 эВ), подвергается восстановлению, скорее всего, вследствие целого ряда факторов – нагрев, воздействие рентгеновского излучения и/или эмитированных электронов, особенно в низкоэнергетической части спектра. Более того, бимодальное распределение частиц палладия по размерам в образце PdAc (рис. 3.4) также усложняет форму РФЭ-спектров. Таким образом, корректное определение соотношения Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности катализатора в стандартных условиях записи спектров (сверхвысокий вакуум) затруднено.

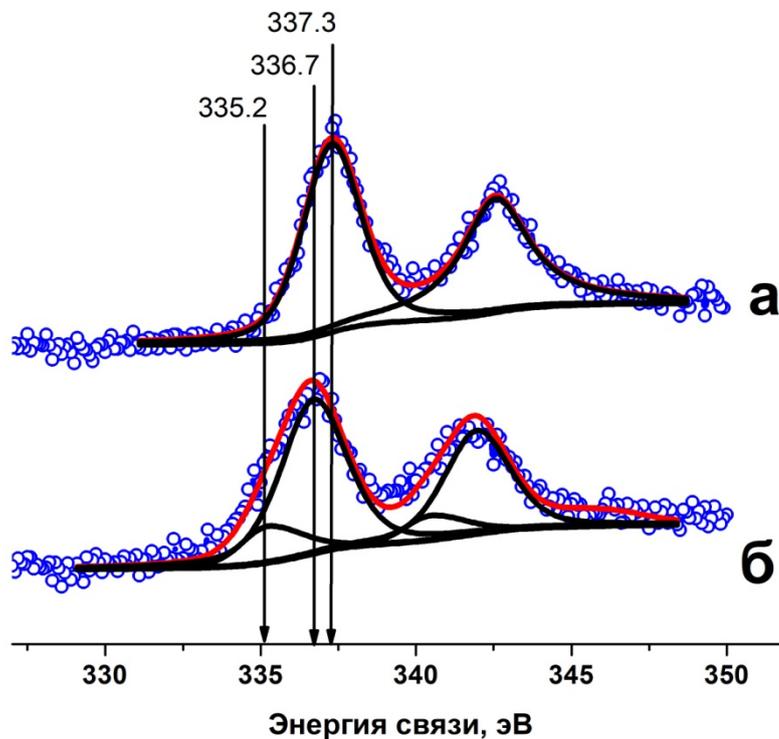


Рис. 3.2. РФЭ-спектр образца PdN. а – первый скан, б – скан после 4 часов съёмки в камере спектрометра

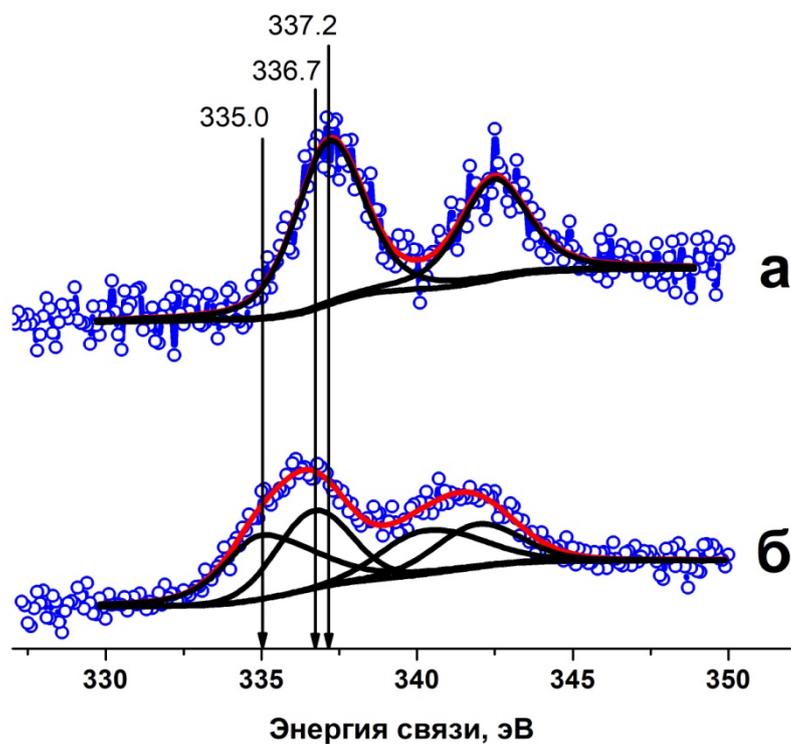


Рис. 3.3. РФЭ-спектр образца PdAc. а – первый скан, б – скан после 4 часов съёмки в камере спектрометра

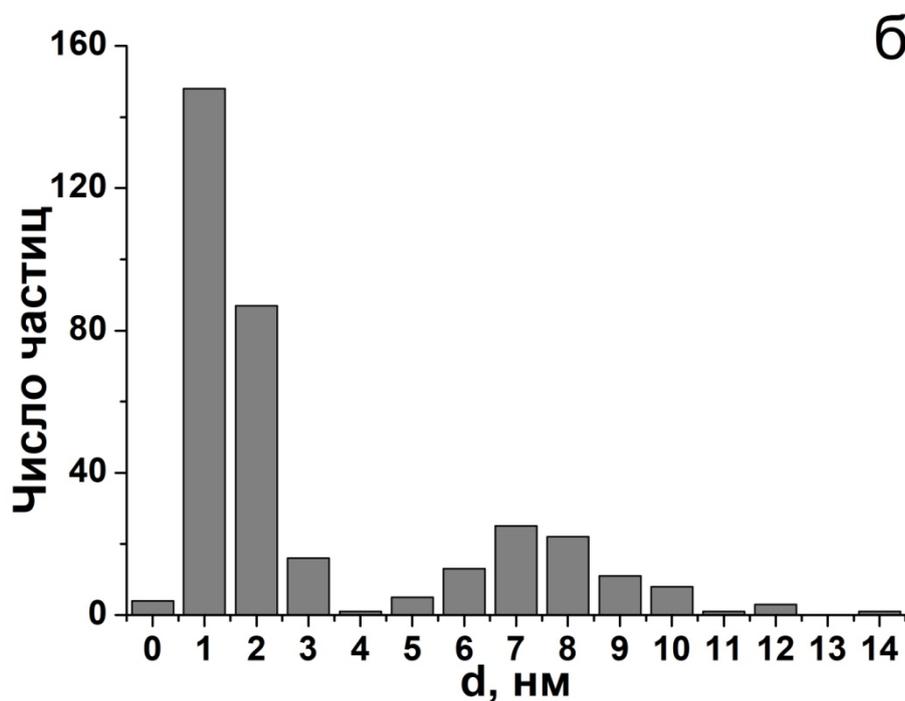


Рис. 3.4. Распределение частиц PdO_x по размерам для свежего образца PdAc

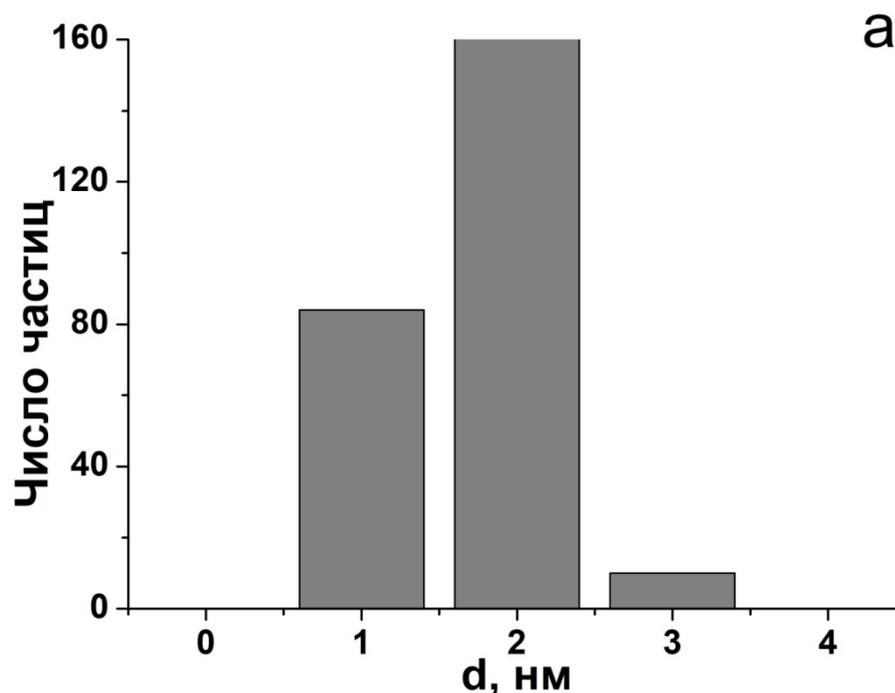


Рис. 3.5. Распределение частиц PdO_x по размерам для свежего образца PdN

Тем не менее, сравнение спектров, представленных на рис. 3.2 и 3.3 демонстрирует, что образец PdAc восстанавливается до металлического палладия ($E_{св} = 335,2$ эВ) значительно быстрее, чем PdN. Вследствие этого можно сделать вывод о большей окислительно-восстановительной лабильности активного компонента, полученного из ацетатного предшественника. Тогда в реакционных условиях исходный оксид палладия в PdAc может частично восстанавливаться, в результате чего быстрее формируется смешанное металл-оксидное состояние, что способствует более высокой начальной активности катализатора.

Меньшая скорость восстановления палладия под воздействием рентгеновского излучения в образце PdN может свидетельствовать о большей устойчивости PdO, полученного из азотнокислого раствора-предшественника, что подтверждается данными кинетических испытаний. Изменения в активности образца PdN в ходе проведения кинетических экспериментов могут быть связаны со спеканием частиц активного компонента и трансформацией структуры и состава поверхности под действием реакционной среды, однако незначительность

этих изменений (рост активности около 10%) свидетельствует в пользу высокой устойчивости PdO (рис. 3.1).

Согласно результатам ПЭМ, для образца PdN, в отличие от бимодального PdAc, при схожих условиях приготовления характерны небольшие размеры (2.2 ± 0.4 нм) и узкое распределение частиц палладия (рис. 3.5), что, наряду с большей стабильностью активного компонента, также является аргументом в пользу выбора азотнокислого раствора предшественника палладия при приготовлении нанесенных катализаторов.

Учитывая хорошо известное отсутствие дезактивации водяным паром активного компонента, находящегося в металлической фазе [56], можно объяснить независимость начальных значений активности образца PdAc от концентрации водяного пара в исходной смеси. Дальнейшее падение активности может быть связано с низкой устойчивостью высокоактивного состояния $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ и превращением его в ходе проведения эксперимента в менее активную оксидную фазу PdO. Данный эффект объясняет постепенную дезактивацию катализатора PdAc, а более быстрое падение активности при повышении температуры или при добавлении водяного пара, очевидно, связано с увеличением скорости окисления Pd^0 .

Глава 4. Размерные эффекты на Pd/Al₂O₃ катализаторах в реакции полного окисления метана

4.1. Влияние дисперсности частиц палладия на каталитическую активность образцов

Шифры, состав, дисперсность по ПЭМ, а также определенные методами хемосорбции СО размеры частиц и ОКР по данным РФА в свежеприготовленных монометаллических образцах катализаторов приведены в таблице 4.1. Незначительные отклонения в значениях дисперсности частиц Pd, определённых методом хемосорбции СО, от данных по РФА и ПЭМ обусловлены, в первую очередь, отличием фазовых объёмов и кристаллических решёток PdO и Pd, что приводит к заметному изменению размеров частиц металла по сравнению с оксидом при восстановлении исходного PdO монооксидом углерода. Поэтому дисперсность частиц PdO_x при определении ТОF рассчитывали исходя из данных ПЭМ по формуле 8. Достаточно широкое распределение частиц по размерам для образцов Pd1, Pd3 и Pd7 не позволяет провести статистически достоверный анализ линейных размеров частиц Pd, поэтому в таблице приведены оценочные средние размеры по микрофотографиям катализаторов (рис. 4.1, 4.2, 4.3).

Таблица 4.1. Физико-химические характеристики образцов Pd/γ-Al₂O₃

Образец	Состав	Размер частиц Pd, нм			Дисперсность, % ПЭМ / СО
		ПЭМ	Хемосорбция СО	ОКР по РФА	
Pd1	1.15% Pd	~1.5	1.6	н/д	74.7 / 70.0
Pd2	1.18% Pd	2.1±0.6	2.5	н/д	53.3 / 44.8
Pd3	1.10% Pd	~2.5	1.9	1.2	44.8 / 58.9
Pd7	0.99% Pd	~7.5	6.1	7.3	14.9 / 18.3
Pdk3	1.03% Pd	н/д	3.2	3.4	н/д / 35.0
Pdk4	1.01% Pd	н/д	3.6	4.3	н/д / 31.1
Pdk6	0.98% Pd	н/д	5.4	5.7	н/д / 20.7

С целью выявления возможного размерного эффекта были проведены испытания в изотермическом режиме образцов Pd1, Pd2, PdN, Pd3 и Pd7 в условиях реакции полного окисления метана при варьировании концентрации водяного пара и температуры исходной смеси. Результаты испытаний отражены в таблице 4.2 и на рис. 4.4. Как видно из приведённых данных, для реакции характерно наличие отрицательного размерного эффекта, при котором значения TOF возрастают с размерами частиц PdO_x. Такие же результаты, полученные в проточных реакторах, уже отмечались ранее во многих работах [11, 28, 29]. Как было показано в литературном обзоре, эффект увеличения активности при понижении доступной поверхности активного компонента может быть связан со многими факторами, как, например, изменение концентрации кислородных вакансий на поверхности, что, в свою очередь, зависит от прочности связи Pd-O, уменьшающейся с ростом размера частиц.

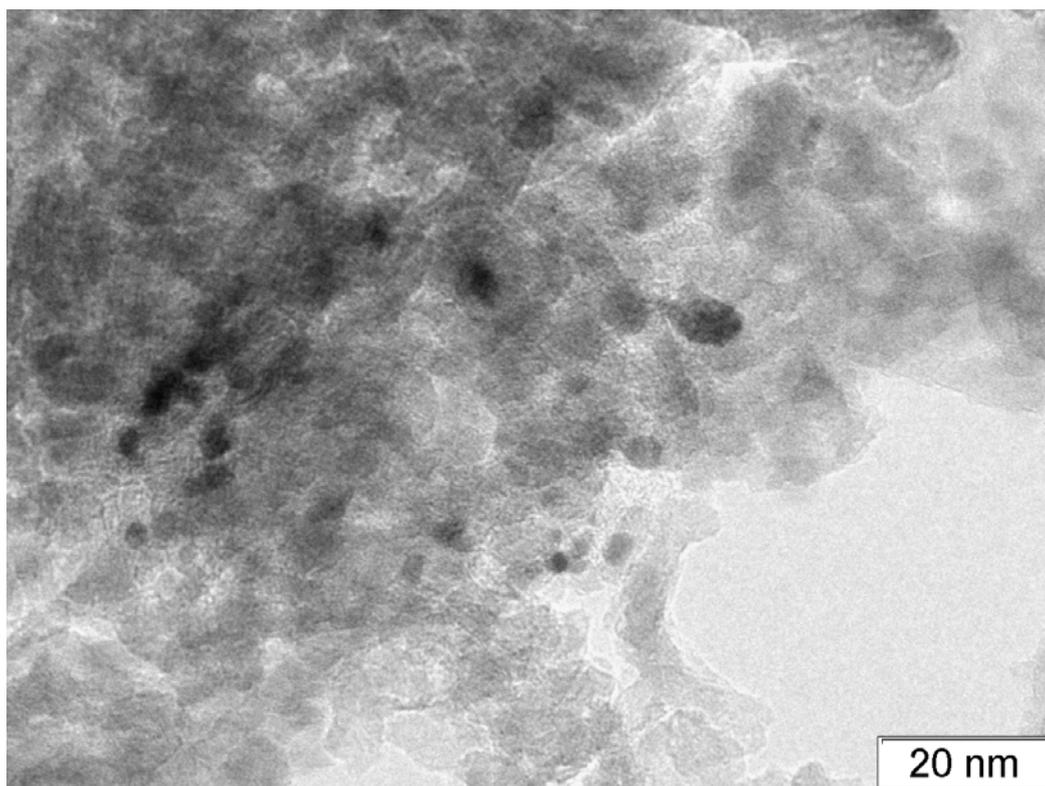


Рис. 4.1. Микрофотография образца Pd1

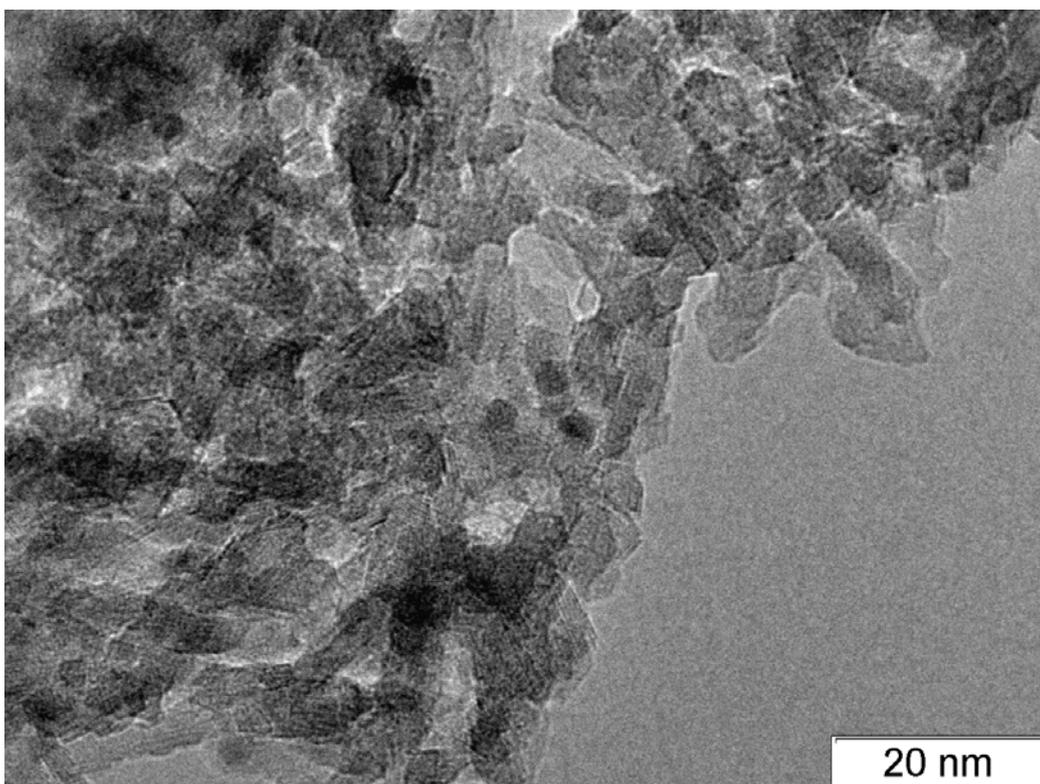


Рис. 4.2. Микрофотография образца Pd3

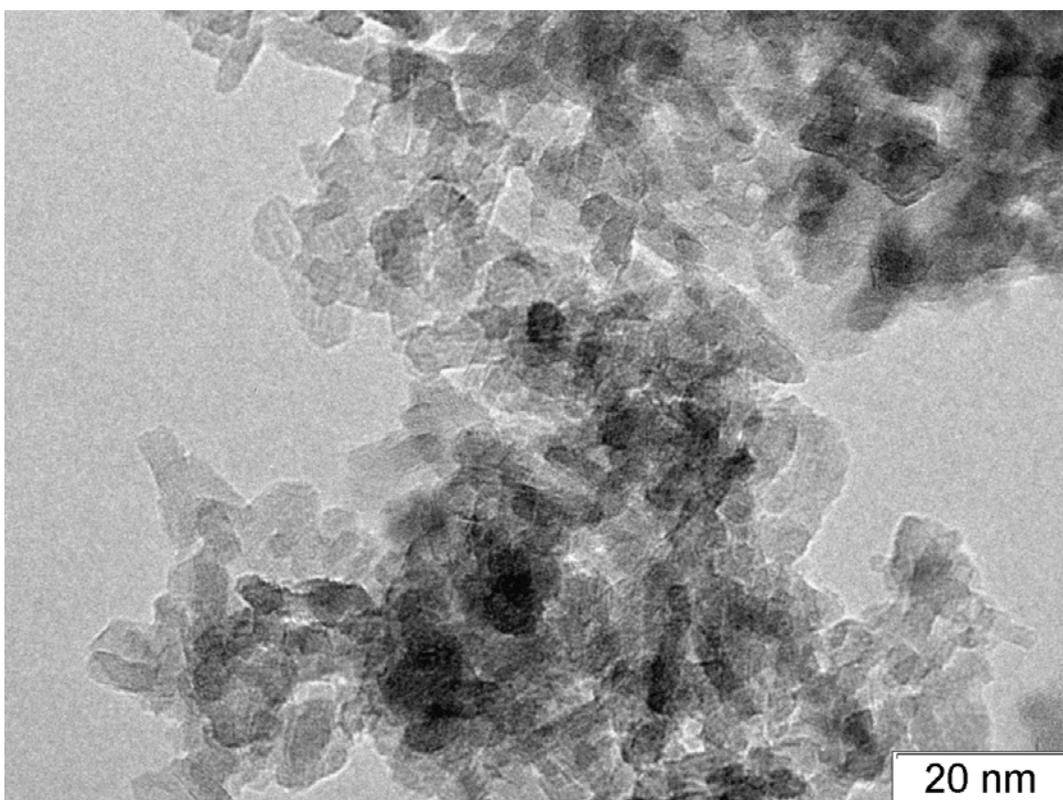


Рис. 4.3. Микрофотография образца Pd7

Наиболее вероятно, что данный эффект связан с образованием смешанного состояния Pd^{2+}/Pd^0 в роли активного компонента, причём отношение Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности может зависеть как от размера частиц палладия, так и от реакционных условий: соотношения $CH_4:O_2$ в ИРС, концентрации водяного пара и температуры [19].

Таблица 4.2. Результаты испытаний в изотермическом режиме Pd/Al₂O₃ катализаторов при 430 °С

Шифр	Дисперсность PdO _x , %	W ₂₄₀ , мл _{CH₄} /моль _{Pd} × с		ТОФ, с ⁻¹	
		ИРС	ИРС+5% H ₂ O	ИРС	ИРС+5% H ₂ O
Pd1	74.7	4010	3521	0.240	0.211
Pd2	53.3	4918	4166	0.412	0.349
Pd3	44.8	4109	3709	0.409	0.370
Pd7	14.9	2630	1772	0.786	0.529
PdN	36.1	3922	н/д	0.485	н/д

Таблица 4.3. Сравнение размеров частиц PdO_x в свежих и состаренных в условиях реакции образцах

Образец	d _{Pd} , нм	
	исходный	после реакции
Pd1	~1.5	3.4±0.7
Pd3	~2.5	2.0±0.4
Pd7	~7.5	н/д

Микроскопический анализ состаренных образцов ($CH_4:O_2=1:5$, 430 С, 4 часа) показал незначительное спекание частиц Pd. Однако при сравнении средних размеров частиц палладия до и после реакции можно заметить, что для образца Pd3 происходит некоторое уменьшение среднелинейного размера кристаллитов PdO_x, что, по-видимому, связано со спеканием атомарно-диспергированного палладия, присутствующего в исходном образце в больших количествах и не

детектируемого ПЭМ, до более крупных размеров (10-20 Å), что и приводит к кажущемуся уменьшению d_{Pd} (таблица 4.3).

Интересно также провести сравнение значений активности катализаторов (W_{240}) в присутствии и отсутствии водяного пара в смеси. Как видно из приведенных на рис. 4.5 данных, наибольшая скорость окисления метана наблюдается на частицах размером ~ 2 нм вне зависимости от концентрации H_2O в ИРС. Такое различие в сравнительной активности по TOF и по скорости реакции обусловлено тем, что при уменьшении дисперсности палладия падение конверсии метана компенсируется значительно более существенным снижением доступной поверхности активного компонента, в результате чего наблюдается итоговый рост значений TOF с размером частиц, что согласуется с данными, представленными в литературе ранее [4, 11, 28, 35, 36, 39,].

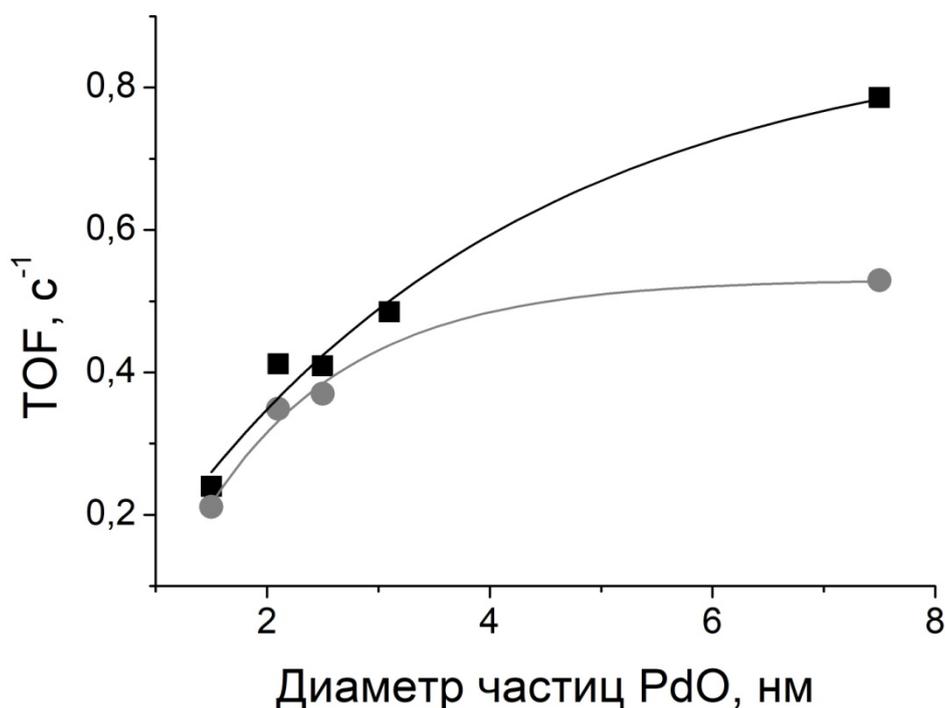


Рис. 4.4. Зависимость значений TOF от размера частиц Pd в реакции полного окисления метана на Pd/Al₂O₃ катализаторах в отсутствие (■) и присутствии 5% об. водяного пара (●) в исходной смеси при 430 °С

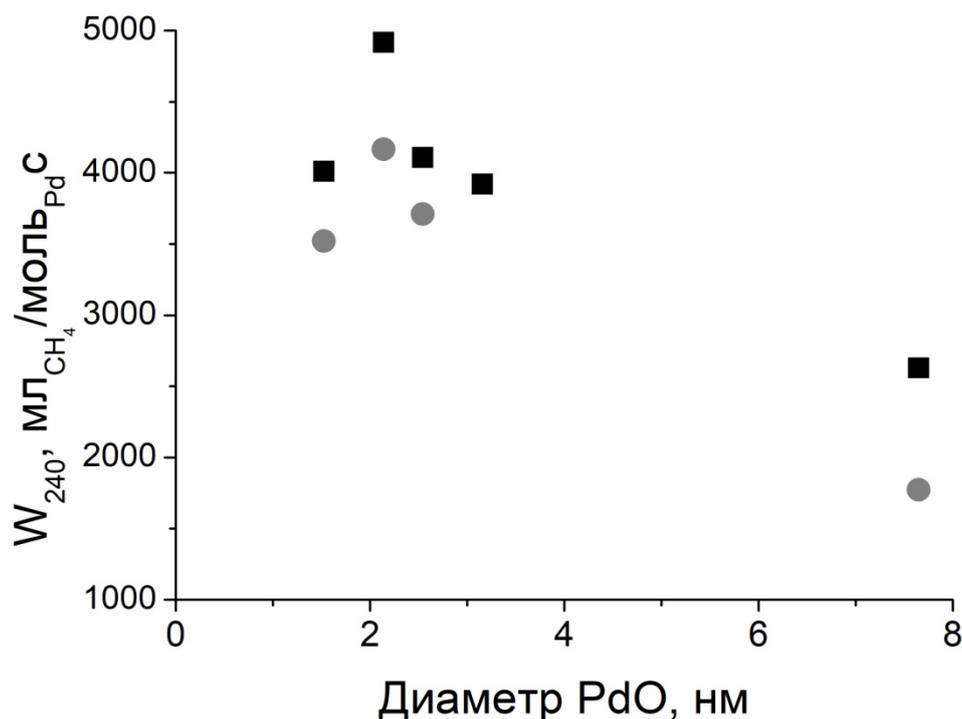


Рис. 4.5 Зависимость значений W_{240} от размера частиц Pd в реакции полного окисления метана на Pd/Al₂O₃ катализаторах в отсутствие (■) и присутствии 5% об. водяного пара (●) в исходной смеси при 430 °С

4.2. Установление взаимосвязи размеров частиц PdO_x и соотношения Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности катализатора

Очевидно, что соотношение Pd²⁺/Pd⁰ в активных центрах может зависеть от дисперсности частиц PdO_x и параметров протекания реакции, таких как температура и состав реакционной смеси [19, 22, 51, 47, 48, 49, 166, 168]. Структура и зарядовое состояние таких активных центров нуждается в подробном изучении, поэтому были проведены РФЭС-исследования как свежих, так и состаренных в условиях реакции образцов катализаторов.

На рис. 4.6 приведены РФЭС-спектры региона Pd3d для свежих образцов. Во всех катализаторах палладий изначально находится в окисленной форме с $E_{св} = 336.4-336.6$ эВ, что соответствует фазе PdO. Большая ширина линии Pd3d (3.1 эВ вместо 2.4-2.5 эВ) для образца Pd1 обусловлена наличием мелкодисперсных частиц палладия. Сравнительная интенсивность линий, как правило, служит

дополнительным параметром, по которому можно судить об относительных размерах частиц образца. Например, для однотипных Pd/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных в одинаковых условиях, отнормированная по линии носителя Al2p интенсивность линий региона Pd3d будет выше для образца с мелкими частицами вследствие большей доступности поверхностных атомов Pd. Анализ РФЭ-спектров растертых в порошок свежих катализаторов Pd1, Pd3 и Pd7 полностью подтверждает имеющиеся данные по дисперсности частиц палладия: так, было показано, что с укрупнением размера частиц падает отношение Pd/Al (0.068, 0.053 и 0.0017, соответственно).

Спектры региона Pd3d для катализаторов, состаренных в реакционных условиях (CH₄ – 1%, O₂ – 5%, баланс - He, T=430 °C, t=4 часа) по интенсивности и положению линий практически не отличаются от спектров свежих образцов. Это может быть связано с невозможностью идентификации различных зарядовых состояний (Pd⁰, PdO) на поверхности катализаторов в режиме *ex situ*, по-видимому, вследствие окисления палладиевых частиц воздухом при переносе образцов катализаторов из каталитической установки в камеру фотоэлектронного спектрометра.

Проведенные на данных образцах *in situ* РФЭС эксперименты показали, что при низких давлениях в камере спектрометра ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ атм) конверсия метана в реакции его полного окисления в доступном диапазоне температур (до 450 °C) достаточно мала ($\sim 10\%$), поэтому точность и прицизионность полученных данных РФЭС снижается. В связи с этим было решено провести аналогичные исследования образцов на приготовленных 1% Pd/Al₂O₃ катализаторах с «корочковым» распределением активного компонента по зерну носителя в реакции полного окисления пропана, степень превращения C₃H₈ в которой значительно выше при тех же условиях вследствие меньшей устойчивости молекулы пропана к окислению в сравнении с CH₄. Данные катализаторы имели средние размеры частиц по РФА $\sim 3.3, 4.3$ и 5.7 нм (Pdк3, Pdк4, Pdк6, соответственно).

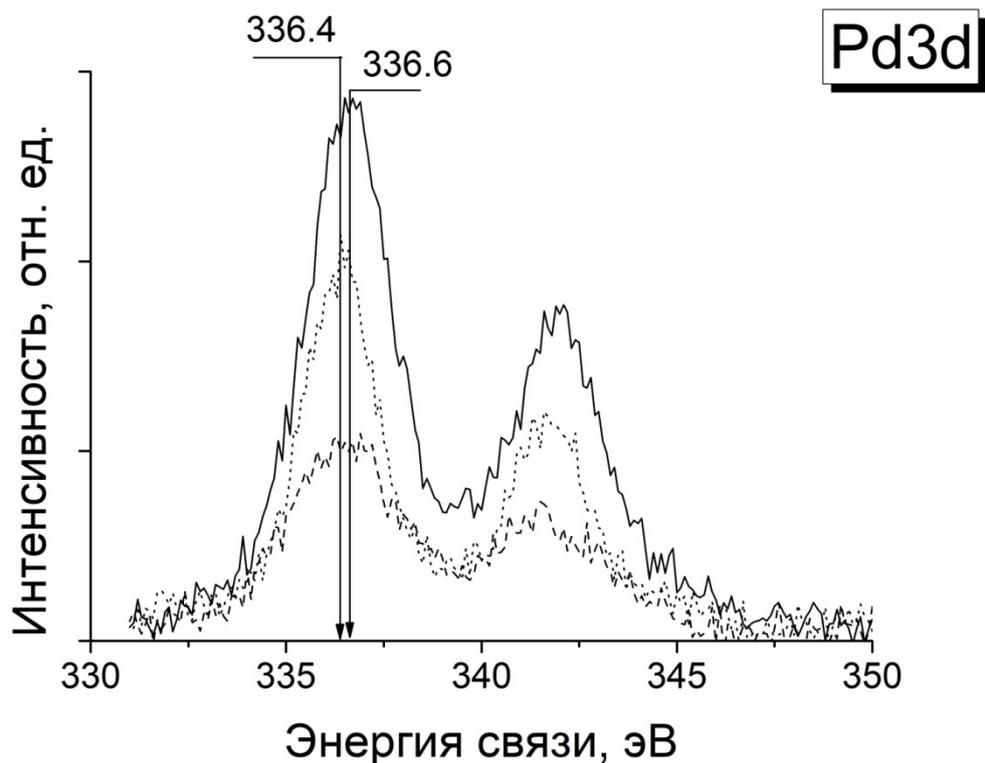


Рис. 4.6. РФЭ-спектры региона Pd3d для свежих образцов Pd1 (--), Pd3 (-), Pd7 (..)

Было показано, что в окислительных условиях ($C_3H_8:O_2=1:15$) соотношение Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности катализатора зависит как от дисперсности частиц палладия, так и от температуры реакции. На рис. 4.7 приведены спектры Pd3d, записанные в режиме *in situ* для трех указанных образцов, а также зависимости соотношений Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности каждого образца, рассчитанные на основании разложений этих фотоэлектронных линий на два состояния, которые соответствуют металлическому и окисленному палладию, в зависимости от размеров частиц кристаллитов PdO_x (данные ПЭМ). На этом же рисунке представлены значения TOF в реакции окисления пропана, вычисленные по тем же формулам, что и для реакции окисления метана.

Из приведенных данных видно, что при обеих температурах реакции (350 °C и 450 °C) с ростом размера частиц палладия отношение Pd^{2+}/Pd^0 увеличивается, что коррелирует с увеличением значений TOF. Таким образом, предположение о

зависимости активности катализатора в реакции окисления углеводородов от отношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности подтверждается результатами *in situ* экспериментов. Следовательно, можно считать, что определяющим фактором, оказывающим наибольшее влияние на активность $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции полного окисления предельных углеводородов, в соответствии с механизмом Марса-ван Кревелена [35, 60, 61, 62, 63, 64], является именно отличие в окислительно-восстановительной лабильности частиц палладия с различной дисперсностью [22, 51, 47, 173].

Немаловажным также является и влияние температуры на соотношение металлической и оксидной фаз палладия. На рис. 4.7, б, например, показано, что повышение температуры оказывает различное влияние на степень окисления частиц палладия на поверхности катализаторов, причём для более крупных частиц характерно более значимое увеличение доли оксидной составляющей. Это несколько противоречит общеизвестному факту о легкости восстановления более крупных частиц PdO вследствие снижения значений энергии связи Pd-O с ростом размера кристаллитов. Следует, однако, отметить, что РФЭС является поверхностным методом анализа, при этом, глубина выхода фотоэлектронов без изменения кинетической энергии, в зависимости от условий проведения измерений, может варьироваться в пределах 20-80 Å. Учитывая это, данное противоречие может быть объяснено падением отношения Pd/Al за счёт увеличения толщины металл-оксидного слоя для катализатора с более крупными частицами палладия, что приводит к изменению поверхностного соотношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ в пользу оксида, даже если в объёме образца может содержаться больше металлического Pd , чем PdO .

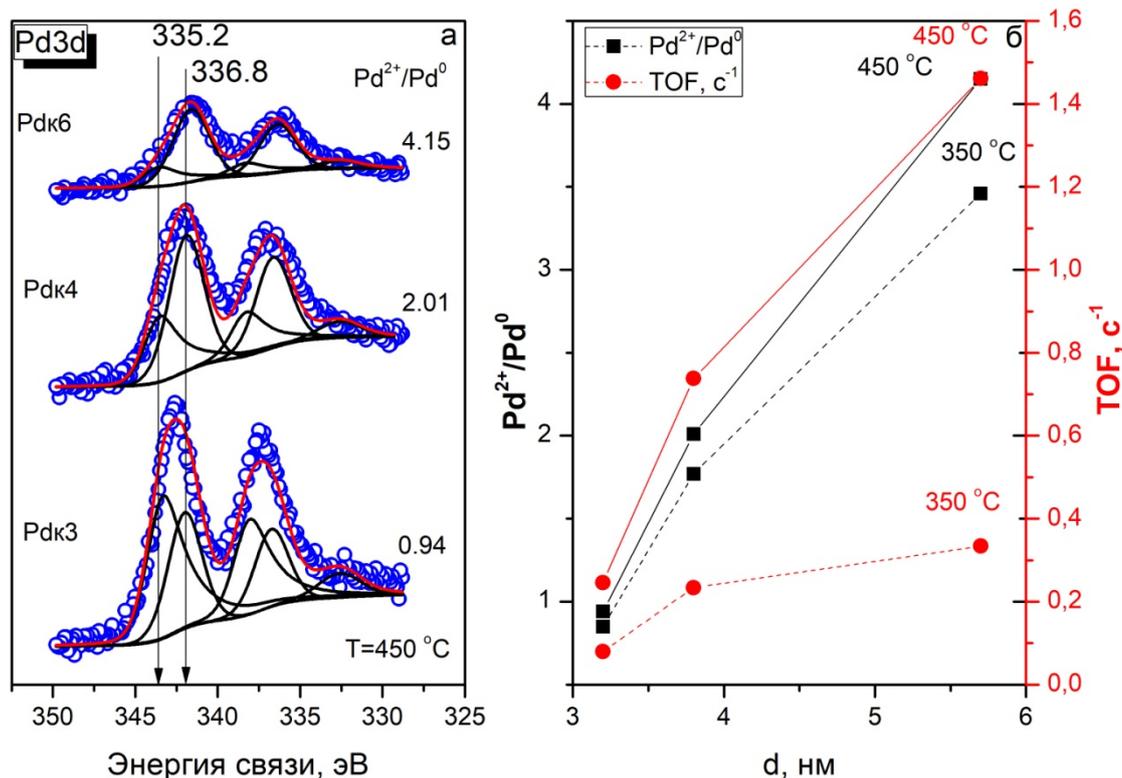


Рис. 4.7. РФЭ-спектр региона Pd3d для образцов Pd/Al₂O₃ в окислительных (C₃H₈:O₂=1:15) условиях при 450 °C (а) и зависимость соотношения Pd²⁺/Pd⁰ (рассчитанного по данным РФЭС) и значений TOF (рассчитанных из кинетических данных) от размера частиц Pd (б) [173]

4.3. Влияние водяного пара на каталитические свойства Pd/Al₂O₃ катализаторов с различным размером частиц активного компонента

При добавлении водяного пара в ИРС характер зависимости активности от дисперсности меняется – в таком случае, при размерах частиц активного компонента более 7 нм, величины TOF остаются на приблизительно постоянном уровне (рис. 4.4). Очевидно, данный эффект связан с сильным ингибированием поверхности активного компонента сорбированными молекулами воды [35, 50, 55, 58]. Таким образом, блокирование оксида палладия - фрагмента активного центра - водяным паром нивелирует эффект увеличения активности с ростом размера частиц PdO_x. Более того, как было показано в предыдущем разделе, соотношение Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности катализатора растет при увеличении

размера частиц. В результате, в образцах с крупными частицами (более 9-10 нм) происходит сильное ингибирование поверхностного оксида палладия водяным паром, тогда как металлический Pd значительно меньше подвержен отравлению водой [56], что может являться объяснением существенного падения активности с ростом размера частиц в случае добавления водяного пара в исходную смесь, как было показано в работах [39, 55]. Таким образом, можно заключить, что оптимальный размер частиц PdO_x, обеспечивающий достаточно высокую активность катализаторов даже при наличии водяного пара в смеси, составляет 7-8 нм.

Интересно также отметить динамику изменения активности во времени для одного и того же образца в зависимости от концентрации водяного пара в ИРС. Например, на рис. 4.8 представлены зависимости активности катализатора от времени для образца Pd7 при T=430 °C как для стандартной ИРС, так и при добавлении 5% водяного пара. Отравляющий эффект воды проявляется в снижении скорости реакции, тогда как без избытка водяного пара первоначальная активность образца некоторое время растёт. Эффект снижения активности можно объяснить ингибированием активных центров водяным паром, при этом поверхность катализатора постепенно блокируется сорбированной водой [18, 48, 56, 58, 105].

Рост активности катализатора для ИРС без водяного пара обусловлен несколькими факторами. Заметное первоначальное увеличение активности объясняется формированием в условиях реакции оптимальной структуры поверхности и зарядового состояния активного компонента Pd²⁺/Pd⁰, что было ранее показано для Pd/Al₂O₃ катализаторов методами *ex situ* и *in situ* РФЭС в реакции окисления пропана [173].

Несколько иная ситуация наблюдается для образцов с исходно более мелкими частицами Pd. На рис. 4.9 приведены кривые зависимости активности от времени для катализатора Pd1 с размерами частиц кристаллитов PdO_x ~2 нм. Из приведенных данных видно, что первоначальная активность образца мало зависит

от наличия водяного пара в смеси, и лишь примерно через 40 минут после начала эксперимента рост активности в ИРС+5% H_2O снижается по сравнению с катализатором, обработанным в газовой смеси без добавления водяного пара. Очевидно, мелкие частицы оксида палладия более устойчивы к отравляющему воздействию воды, чем крупные. Возможно, в первую очередь это связано с тем, что в случае блокирования активной поверхности сорбированной водой доля активных центров для мелкодисперсных частиц выше, чем для грубодисперсных, поэтому процесс ингибирования несколько замедляется. Однако затем, вследствие спекания частиц в условиях реакции, отравляющее воздействие H_2O усиливается [56].

Следует при этом отметить, что в течение всего эксперимента для образца Pd1 падения значений активности не наблюдалось даже в реакционных условиях с избытком водяного пара в ИРС, в отличие от катализатора Pd7. Таким образом, в данном случае наблюдается взаимовлияние нескольких эффектов:

1. блокирование активной поверхности сорбированной водой;
2. спекание частиц в условиях реакции и связанный с этим рост удельной активности;
3. усиление отравляющего воздействия водяного пара по мере укрупнения частиц.

Разумно предположить, что с увеличением размера частиц в исходном катализаторе влияние эффекта роста активности будет уменьшаться, а эффекта усиления отравляющего воздействия водяного пара – возрастать, в результате чего для образцов с более крупными частицами должна наблюдаться дезактивация со временем в условиях реакции в присутствии водяного пара в ИРС, что и отражено в результатах испытаний катализатора Pd7 (рис. 4.8).

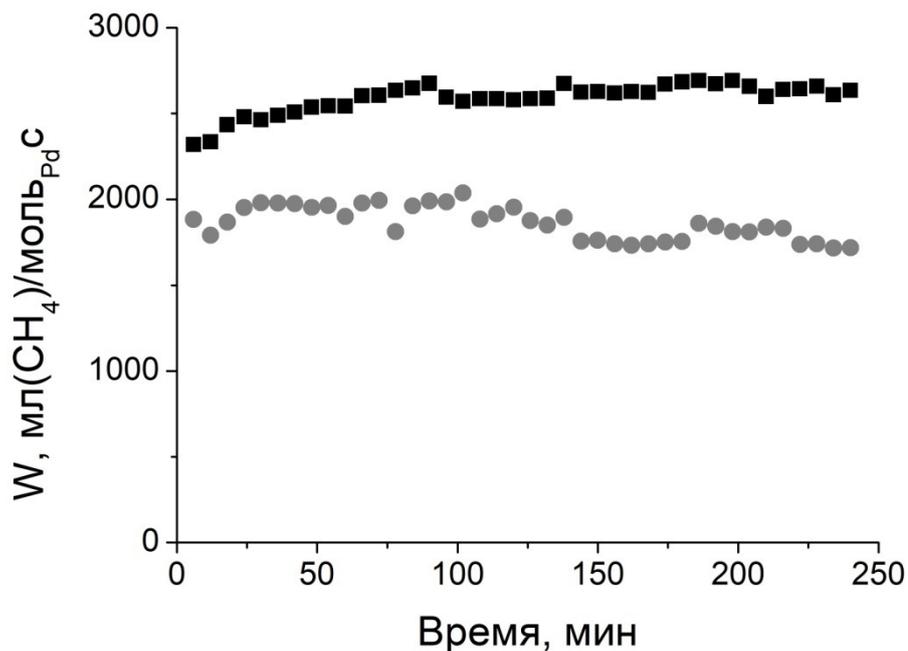


Рис. 4.8. Данные испытаний в изотермическом режиме при 430 °С для образца Pd7, состаренного в условиях реакции при обработке ИРС (■) или ИРС + 5% H₂O (●)

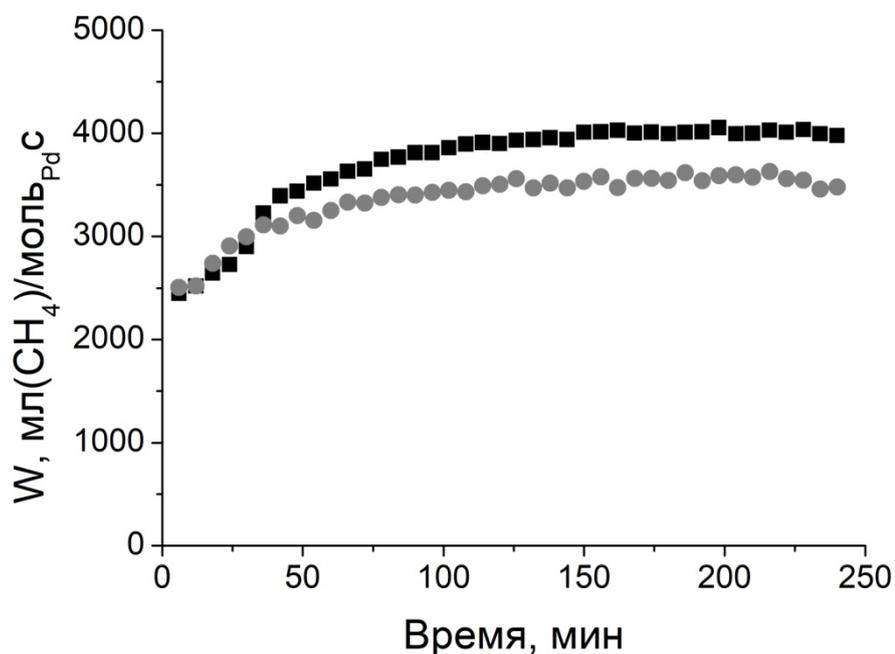


Рис. 4.9. Данные испытаний в изотермическом режиме при 430 °С для образца Pd1, состаренного в условиях реакции при обработке ИРС (■) или ИРС + 5% H₂O (●)

Отношение R значений конечной скорости W_{240} , усреднённой по последним трем точкам, и начальной скорости W_{30} , усреднённой по первым трем точкам, позволяет понять, насколько значительна активация или дезактивация образца в условиях реакции. Из приведенных в таблице 4.4 данных видно, что изменение начальной и конечной скоростей реакции различно для катализаторов с разными размерами частиц. Более того, для мелкодисперсного образца Pd1 достаточно чётко выражена активация со временем, связанная, очевидно, с укрупнением размеров частиц кристаллитов PdO_x в условиях реакции. При добавлении водяного пара в ИРС рост активности катализатора меняется незначительно, хотя абсолютные значения скорости реакции значительно ниже, чем в условиях отсутствия H_2O в исходной смеси. Образец с более крупными частицами Pd7 подвержен значительному отравлению водой и активируются не столь значительно. По-видимому, это связано с тем, что рост размера частиц в условиях реакции для этих катализаторов не столь существенен и не может компенсировать ингибирование активного компонента водой.

Таблица 4.4. Значения начальной и конечной скоростей реакции полного окисления метана для различного состава ИРС при $T=430\text{ }^\circ\text{C}$

Образец	$W_{30}, \text{млCH}_4/\text{мольPd} \times \text{с}$		$W_{240}, \text{млCH}_4/\text{мольPd} \times \text{с}$		$R=W_{240}/W_{30}$	
	ИРС	ИРС+5% H_2O	ИРС	ИРС+5% H_2O	ИРС	ИРС+5% H_2O
Pd1	2820	2750	4005	3350	1.42	1.22
Pd7	2405	1870	2650	1750	1.08	0.94

Вследствие совместного действия двух разнонаправленных факторов – увеличения значений TOF при одновременной дезактивации образца с уменьшением дисперсности частиц палладия можно предположить существование оптимального размера частиц активного компонента (6-8 нм), при котором катализатор будет демонстрировать наибольшую эффективность в реакции полного окисления метана с точки зрения активности и стабильности.

Глава 5. Исследование влияния соотношения Pd:Pt в бинарных катализаторах на активность и стабильность в реакции полного окисления метана

5.1. Влияние содержания Pt на поверхности катализатора активность и устойчивость к спеканию в условиях реакции

Определение оптимального соотношения Pd:Pt в катализаторах Pd-Pt/Al₂O₃, обеспечивающего высокую активность и стабильность при относительно низком содержании платины – одна из важнейших задач, требующих решения при создании бинарных катализаторов полного окисления метана [80, 88, 120, 128]. С целью определения влияния массовой доли платины в образце, а также соотношения Pd:Pt в объёме и на поверхности катализатора были приготовлены, исследованы рядом физико-химических методов и испытаны в реакции полного окисления CH₄ Pd-Pt/Al₂O₃ системы с различной мольной долей платины.

Физико-химические характеристики и активность свежеприготовленных и состаренных в реакционных условиях (1% CH₄ + 5% O₂, баланс - He, 430 °C, t = 4 часа) катализаторов приведены в таблице 5.1. Показаны также рассчитанные значения TOF₄₃₀, полученные усреднением по первым трем точкам (t₃₀) и последним трем точкам (t₂₄₀) без учёта спекания частиц в ходе реакции.

Из представленных в таблице 5.1 и на рис. 5.1 данных о каталитической активности образцов видно, что бинарные Pt-Pd/Al₂O₃ катализаторы с небольшим содержанием платины (PdPt3 и PdPt18) проявляют более высокую каталитическую активность в полном окислении метана по сравнению с монометаллическими, т.е. можно говорить о синергическом эффекте [88, 120, 148, 149, 150]. Дальнейшее увеличение концентрации платины вызывает снижение активности образцов. Так, активность образца PdPt120 практически не отличается от активности монометаллического палладиевого катализатора, а образца с еще большим содержанием платины, PdPt169 – от монометаллического платинового катализатора.

Таблица 5.1 Содержание Pt на поверхности и каталитическая активность приготовленных образцов при 430 °С. Бинарные образцы обозначены как PdPt_n, где n – содержание платины, выраженное в сотых долях процента

Шифр	Состав, масс. %/доля платины в объёме, ат. %(АЭС)	Доля платины на поверхности, ат.% (РФЭС)		ТОF ₄₃₀ , с ⁻¹	
		до реакции	после реакции	t ₃₀	t ₂₄₀
Pd2	1.18% Pd/0	0	0	0.37	0.41
PtR	3.96% Pt/100	100	100	0.14	0.12
PdPt3	0.92% Pd – 0.03% Pt/1.9	33.0	39.6	0.51	0.57
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt/13.1	50.3	41.5	0.66	0.68
PdPt120	0.50% Pd – 1.20% Pt/56.7	67.4	63.2	0.33	0.28
PdPt169	0.41% Pd – 1.69% Pt/69.2	69.6	67.5	0.24	0.19

Дисперсность частиц палладия зависит от содержания Pt в образце – с ростом соотношения Pt:Pd размеры кристаллитов PdO_x уменьшаются (таблица 5.2), что ясно видно из анализа микрофотографий ПЭМ (рис. 5.2, 5.3) для образцов PdPt18 и PdPt169.

Таблица 5.2. Размеры и дисперсность частиц Pd в свежих палладийсодержащих катализаторах по данным ПЭМ

Образец	Состав	Размер частиц Pd, нм	Дисперсность Pd, %(ПЭМ)
		ПЭМ	
PtR	3.98% Pt	1.3±0.4	86.9
PdPt3	0.92% Pd – 0.03% Pt	1.9±0.4	58.9
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt	1.8±0.5	62.2
PdPt120	0.50% Pd – 1.20% Pt	1.3±0.3	86.2
PdPt169	0.41% Pd – 1.69% Pt	1.2±0.2	93.3

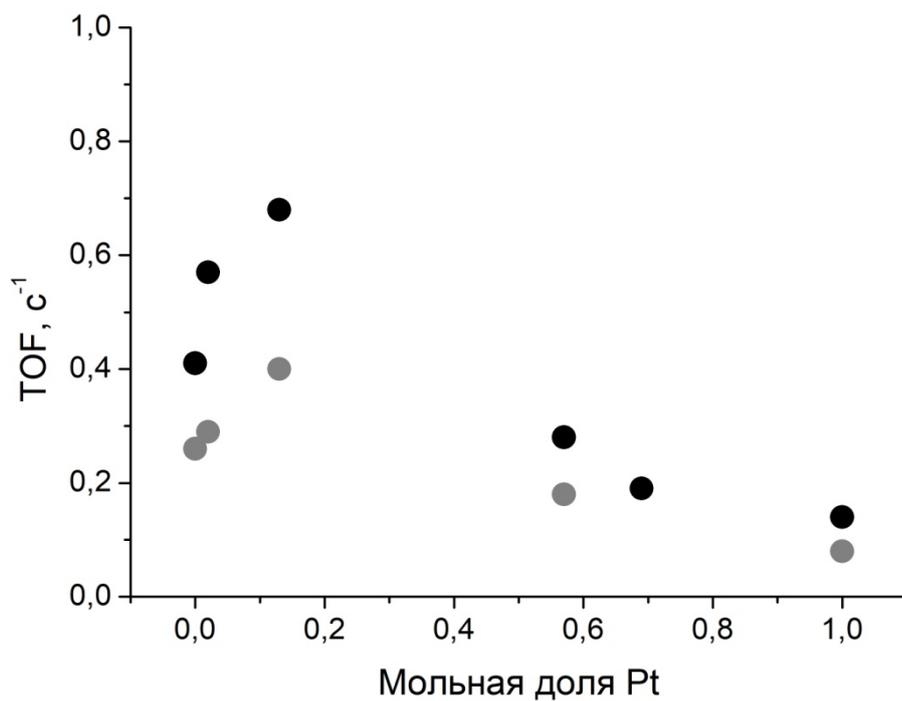


Рис. 5.1. Зависимость значений TOF от содержания Pt в катализаторе при различных температурах: ● – 380 °С, ● – 430 °С

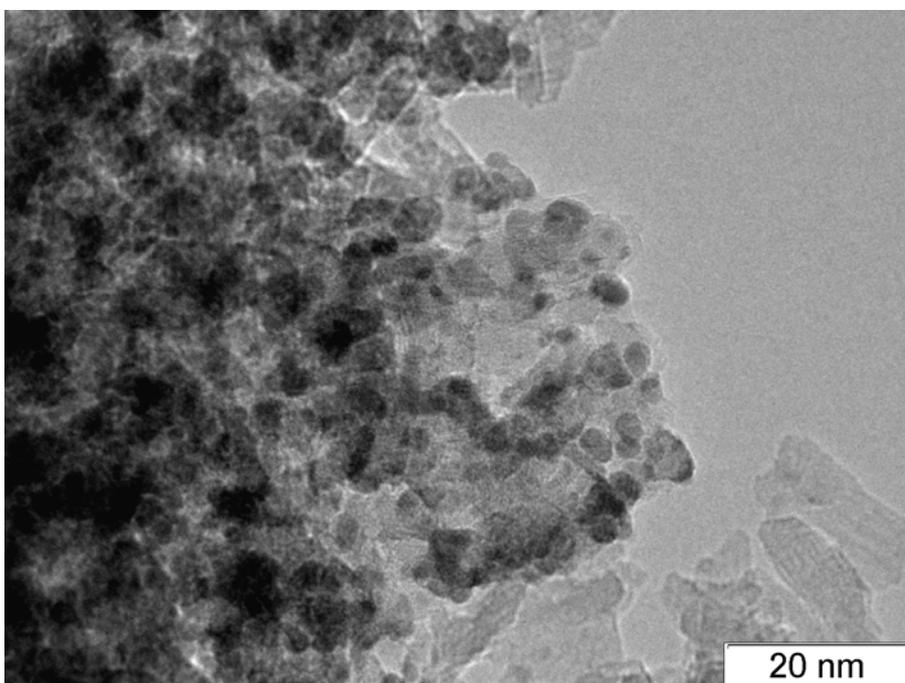


Рис. 5.2. Микрофотография образца PdPt18

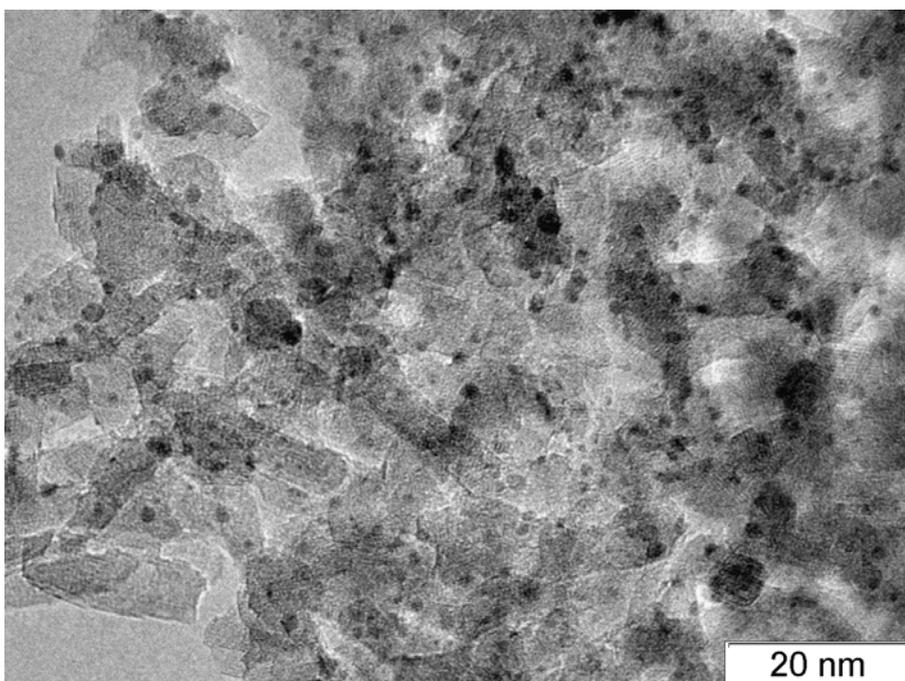


Рис. 5.3. Микрофотография образца PdPt169

По данным РФЭС, в образцах, состаренных в условиях реакции, наблюдается падение общего соотношения Me/Al (где Me – Pd, Pt или Pd+Pt в случае бинарных образцов), что может быть связано со спеканием частиц активного компонента (таблица 5.3). Данный вывод подтверждается результатами, полученными методом ПЭМВР для образцов до и после реакции.

Таблица 5.3 Соотношение Me/Al и средний размер бинарных частиц для свежих и состаренных образцов

Образец	Соотношение Me/Al (РФЭС)		Размер частиц Pd(Pt), нм (ПЭМ)	
	До реакции	После реакции	До реакции	После реакции
Pd	0.006	0.003	2.1±0.6	н/д
Pt	0.410	0.150	1.3±0.4	2.0±0.6
PdPt3	0.052	0.017	1.9±0.4	н/д
PdPt18	0.240	0.060	1.8±0.5	4.4±1.4
PdPt120	0.550	0.140	1.3±0.3	2.9±1.1
PdPt169	0.720	0.150	1.2±0.2	2.7±0.8

Сравнение микрофотографий образцов PdPt120, свежего (рис. 5.4) и состаренного (рис. 5.5) в условиях реакции ($430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:5$) в течение 4 часов, позволяет сделать вывод о спекании частиц активного компонента, причём, исходя из анализа данных ПЭМ для всех исследуемых образцов (таблица 5.3), увеличение содержания Pt в катализаторе приводит к меньшему спеканию частиц. Следовательно, можно сделать вывод о том, что процесс формирования активных центров за счёт перераспределения Pt и Pd под воздействием реакционной среды сопряжен с параллельным процессом спекания бинарных частиц.

На рис. 5.6 представлена зависимость значений TOF при $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ в реакции полного окисления метана от доли Pt на поверхности образцов, рассчитанной из данных РФЭС, полученных как для свежих образцов, так и состаренных после реакции. Видно, что наибольшую активность проявляют образцы с меньшим содержанием Pt на поверхности. Интересным также является тот факт, что доля платины на поверхности образца увеличивается с ростом массовой доли Pt в катализаторе, а для образцов PdPt120 и PdPt169 эти величины практически совпадают. Эти данные могут свидетельствовать о «корочковом» распределении платины по зерну носителя для катализаторов с большим содержанием Pt.

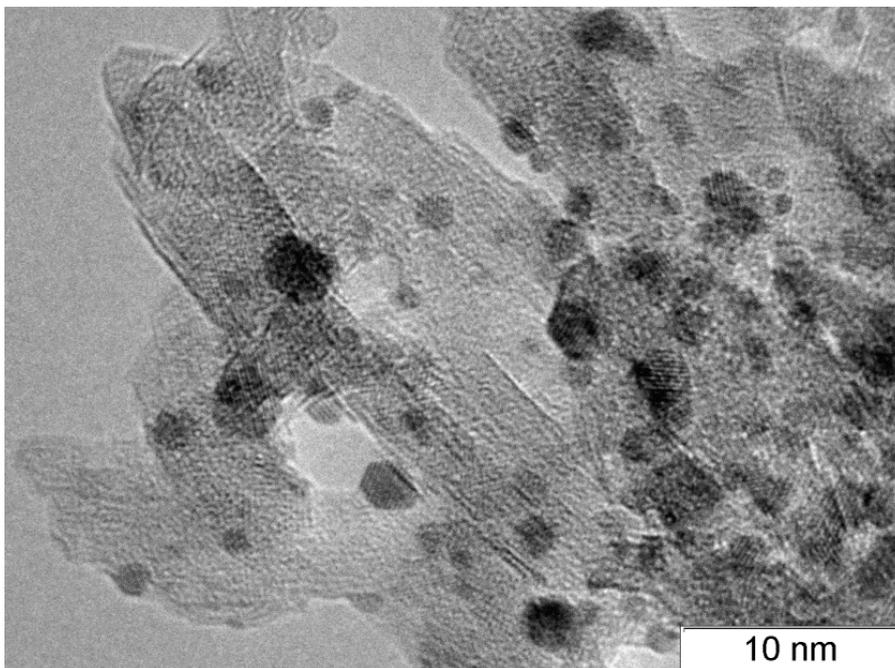


Рис. 5.4 Микрофотография свежего образца PdPt120

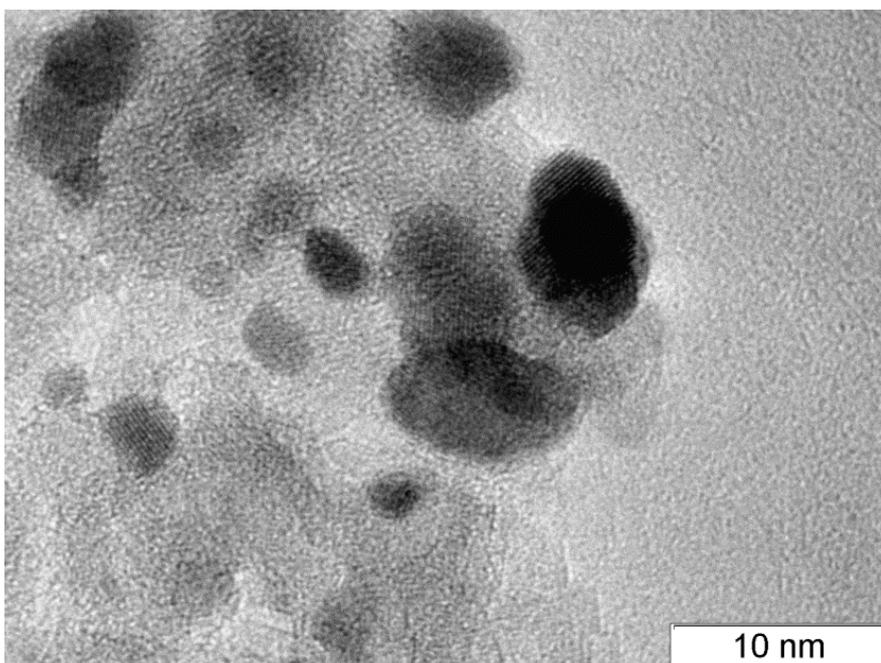


Рис. 5.5 Микрофотография образца PdPt120, состаренного в условиях реакции

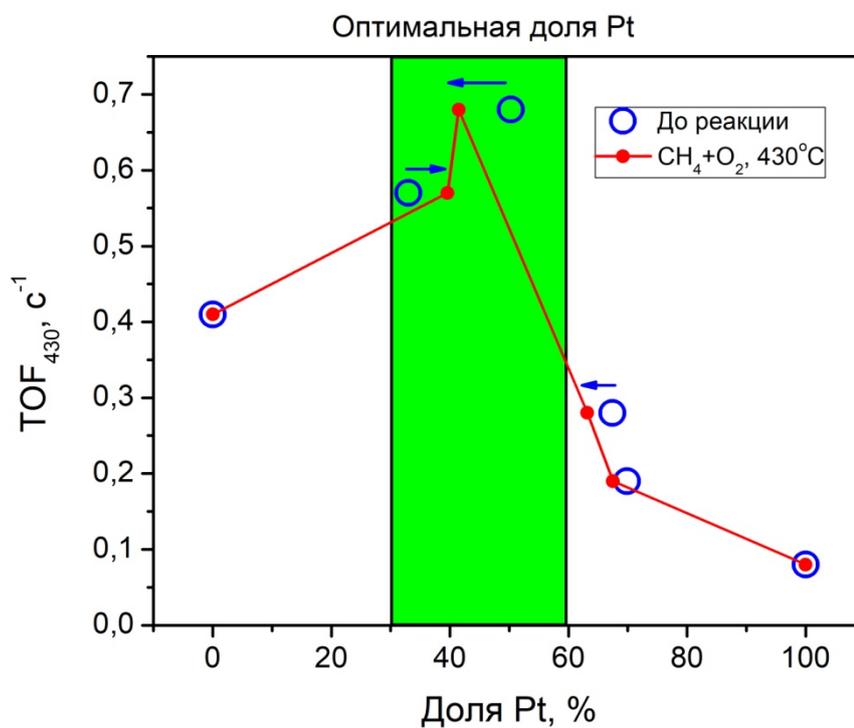


Рис. 5.6 Зависимость значений TOF от содержания Pt на поверхности катализаторов, рассчитанного из данных РФЭС: для свежих образцов (○) и состаренных в условиях реакции (●) [168]

При этом стоит отметить, что для образцов с более высоким исходным поверхностным содержанием Pt воздействие реакционной среды приводит к его уменьшению, а для образца с наименьшим содержанием наблюдается рост этой величины. Например, после тестирования в реакции для наиболее активных образцов PdPt3 и PdPt18 доля Pt на поверхности составила 40 и 42 %, соответственно, тогда как в исходных образцах – 33 и 53 %. Это позволяет предположить, что формирование активных центров на поверхности катализатора происходит непосредственно под воздействием реакционной среды [168].

Как уже отмечалось выше, увеличение содержания Pt в катализаторе (образцы PdPt120 и PdPt169) приводит к существенному снижению его активности в реакции. Соответственно, можно сделать вывод о том, что именно исходное соотношение Pt:Pd на поверхности катализатора является определяющим параметром для достижения им максимальной активности в реакции окисления метана [144, 145]. То есть, в катализаторах с высоким содержанием платины при перераспределении металлов под воздействием реакционной среды формирование активного поверхностного слоя с оптимальной долей Pt (около 40 ат.%) не происходит, по-видимому, в виду недостаточного количества атомов палладия в бинарных частицах.

Как видно из данных таблицы 5.1, для бинарных образцов с малым содержанием платины PdPt3 и PdPt18, как и для палладиевого катализатора, наблюдается незначительное увеличение активности в ходе эксперимента. Бинарные катализаторы PdPt120 и PdPt169 демонстрируют некоторое падение активности со временем. Для катализаторов Pd/Al₂O₃ в реакции окисления метана значения TOF монотонно возрастают с ростом размера частиц Pd, тогда как для Pt/Al₂O₃ характерен небольшой рост с последующим выходом на плато в районе 5-6 нм [4]. Очевидно, наблюдаемые изменения могут быть связаны как со спеканием Pt-Pd частиц, так и с формированием активных центров непосредственно в ходе реакции [128, 147, 151].

5.2. *Изменение активности бинарных катализаторов в ходе реакции*

Стоит также отметить влияние температуры на изменение активности катализатора в ходе эксперимента. Например, при 380 °С различия между первоначальной и конечной активностью должно быть, с одной стороны, существеннее вследствие уменьшения скорости окисления металлической фазы активного компонента кислородом, что обеспечивает большую устойчивость смешанного высокоактивного состояния. С другой стороны, степень спекания бинарных частиц при более низкой температуре меньше, что также должно оказывать влияние на изменение значений TOF в ходе реакции.

В таблице 5.4 и на рис. 5.1 приведены значения TOF при 380 °С для некоторых моно- и бинарных катализаторов. Сравнение данных, приведенных в таблицах 5.1 и 5.4, показывает, что изменение активности катализаторов со временем не имеет четко выраженной зависимости от температуры. Следовательно, можно сделать вывод, что стабилизация металл-оксидного состояния за счёт изменения фазового состава образцов или соотношения компонентов в реакционной смеси способствует повышению активности катализаторов [143, 144, 145, 147, 151]. При этом промотирующий эффект, то есть отношение значений TOF наиболее активного биметаллического катализатора и непромотированного Pd/Al₂O₃, слабо зависит от температуры (таблицы 5.1, 5.4). Вероятно, это вызвано тем, что соотношение Pd:Pt на поверхности катализатора практически не зависит от температуры среды, а определяется объемным составом образца и концентрациями компонентов в газовой смеси.

Таким образом, показано, что определяющим фактором, влияющим на активность Pd-Pt/Al₂O₃ бинарных катализаторов в реакции полного окисления метана, является атомное соотношение платины и палладия на поверхности образца. При оптимальной доле Pt (~40%) активность максимальна, тогда как изменение данного соотношения в сторону больших или меньших значений приводит к существенному падению активности катализаторов [168].

Тем не менее, стоит отметить тот факт, что содержание Pt, рассчитанное из данных РФЭС для образцов PdPt3 и PdPt18, состаренных в условиях реакции, не обязательно является значением, необходимым для достижения максимальной активности, так как это значение может изменяться непосредственно в ходе протекания реакции окисления метана. Для однозначного ответа на это вопрос, а также для идентификации зарядовых состояний Pt и Pd, необходимо проведение экспериментов в режиме *in situ*. Проведение таких экспериментов зачастую позволяет получить дополнительную информацию не только о природе активных центров, но и о возможных интермедиатах, образующихся на поверхности катализаторов непосредственно в ходе протекания реакции [174, 175, 176].

Таблица 5.4. Содержание Pt на поверхности и каталитическая активность приготовленных образцов при 380 °С

Шифр	Состав, масс. % (АЭС)	Доля платины, at.% (РФЭС)		TOF ₃₈₀ , с ⁻¹	
		до реакции	после реакции	t ₃₀	t ₂₄₀
Pd2	1.18% Pd	0	0	0.21	0.26
PtR	3.96% Pt	100	100	0.08	0.07
PdPt3	0.92% Pd – 0.03% Pt	33.0	39.6	0.26	0.29
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt	50.3	41.5	0.32	0.40

5.3. Определение зарядового состояния Pt и Pd на поверхности бинарных образцов в ходе *in situ* РФЭС экспериментов

Согласно данным *ex situ* РФЭС, соотношение Pd/Al и Pt/Al на поверхности в катализаторах PdPt18 и PdPt120 было достаточно высоким, чтобы получать спектры с относительно высоким разрешением даже в условиях *in situ* РФЭС-экспериментов. Следует отметить, что выбранные образцы представляют интерес с точки зрения определения взаимосвязи между наблюдаемыми различиями в их каталитической активности, с одной стороны, и изменениями зарядового

состояния и соотношения Pd/Pt на поверхности в ходе реакции, с другой. Перед проведением *in situ* РФЭС исследований образцы прогревались в вакууме в камере спектрометра до температуры 430°C в течение 2 часов для того чтобы удалить воду, адсорбирующуюся в процессе хранения образцов на воздухе. После охлаждения образцов до комнатной температуры были записаны фотоэлектронные спектры регионов Pt4f и Pd3d «исходной» поверхности. Из приведённых на рис. 5.7 спектров видно, что на поверхности катализаторов присутствует до трёх состояний как Pt, так и Pd. В фотоэлектронных спектрах линии Pt4f – состояния со значениями энергий связи 71.1, 72.3 и 74.2 эВ, которые были отнесены к металлической Pt⁰ и окисленным Pt²⁺ и Pt⁴⁺, соответственно. Линии в фотоэлектронных спектрах Pd3d с 335.1, 336.5 и 338.3 эВ – к Pd⁰, Pd²⁺ и Pd⁴⁺ (более вероятно – Pd(OH)₂), соответственно. Анализ исходных спектров показывает, что в случае биметаллического образца PdPt120 палладий и платина в основном находятся в окисленном состоянии (2+ и 4+), а в случае образца PdPt18 – преимущественно в восстановленной форме (Pt⁰ и Pd⁰).

РФЭС эксперименты проводились в режиме *in situ* в реакционной смеси CH₄+O₂ (CH₄:O₂ = 1:5; P_Σ = 0.0012 мбар) в диапазоне температур от 50 до 480 °С. Измерение фотоэлектронных спектров проводилось через 30 минут после достижения необходимой температуры, при этом масс-спектрометрические сигналы метана, кислорода и CO₂, измеряемые одновременно с записью фотоэлектронных спектров, выходят на стационар. На рис. 5.8 представлены данные каталитической активности (сигнал CO₂) и селективности по CO₂, вычисленные по данным масс-спектрометрии для образцов PdPt120 и PdPt18 в реакции окисления метана (CH₄:O₂ = 1:5; P_Σ = 0.0012 мбар) в зависимости от температуры. Видно, что катализаторы неактивны при температурах до 200°C, а появляющаяся при T=380 °С активность возрастает с увеличением температуры вплоть до 480 °С. Следует также отметить, что селективность по CO₂ в условиях проведения экспериментов более 80%, из чего можно сделать вывод о том, что реакция протекает в основном по маршруту полного окисления метана.

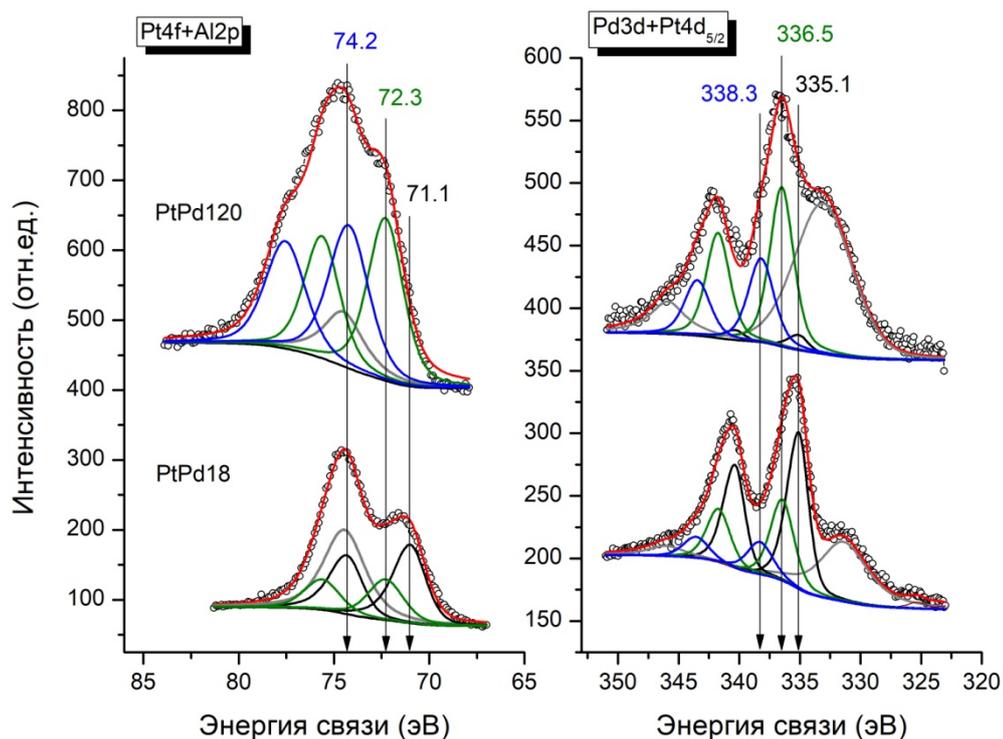


Рис. 5.7 РФЭС спектры Pt4f и Pd3d, измеренные для образцов PdPt18 и PdPt120 после прогрева до 430°C в вакууме, (-) линия Al2p, по положению которой производится калибровка остальных линий спектра для учёта эффекта подзарядки

Данные по изменению содержания различных зарядовых состояний Pt и Pd, посчитанные из результатов *in situ* РФЭС для исследованных биметаллических Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ катализаторов в зависимости от условий проведения экспериментов, представлены на рис. 5.9. Интересно, что изменение химических состояний Pt и Pd происходит под воздействием реакционной смеси уже при комнатной температуре (~50°C, когда катализаторы еще не проявляют каталитическую активность). В случае образца PdPt18, где Pt и Pd после предобработки находились в основном в металлическом состоянии, наблюдается окисление биметаллических частиц (увеличение доли Pt²⁺ и Pd²⁺). В случае образца PdPt120, где Pt и Pd находились в окисленном состоянии, наблюдается образование металлических Pt⁰ и Pd⁰, т.е. частичное восстановление биметаллических частиц. Таким образом, можно предположить возможность формирования активных

центров на поверхности катализаторов под воздействием реакционной среды при низких температурах (~ 50 °С). Кроме того, ввиду ярко выраженного синергического эффекта (см. рис. 5.1 и таблицу 5.4), по-видимому, оба металла (как Pt, так и Pd) участвуют в реакции окисления метана, причём для её протекания необходимо наличие как металлического, так и окисленного состояния Pt и Pd [88, 148, 168].

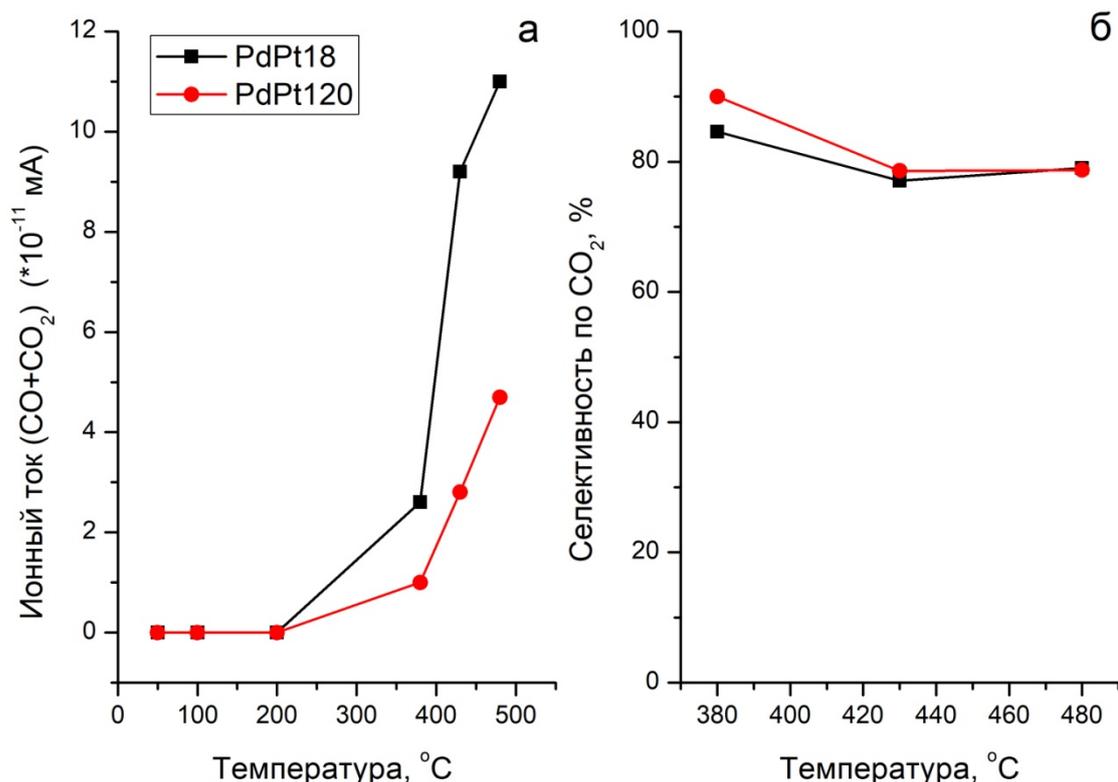


Рис. 5.8 Изменение суммарной интенсивности сигналов от продуктов реакции CO и CO₂(а) и селективности по CO₂ для образцов PdPt18 и PdPt120 (б) в зависимости от температуры

5.4. Влияние водяного пара на активность и стабильность бинарных катализаторов

Проведение кинетических испытаний бинарных катализаторов при наличии 5% об. водяного пара в исходной газовой смеси позволило определить устойчивость промотированных платиной образцов к отравляющему действию H₂O. Результаты испытаний приведены в таблице 5.5 и на рис. 5.10 Согласно

приведенным результатам, каталитическая активность всех образцов снижается вследствие ингибирования водяным паром, однако, промотированные платиной катализаторы демонстрируют более высокую устойчивость к отравляющему действию воды [139, 154]. Более того, как и в случае исходной газовой смеси, не содержащей паров воды, максимальную активность демонстрируют катализаторы PdPt3 и PdPt18. Очевидно, и в этом случае их высокая в сравнении с остальными образцами активность обусловлена формированием оптимального соотношения Pd:Pt на поверхности катализатора.

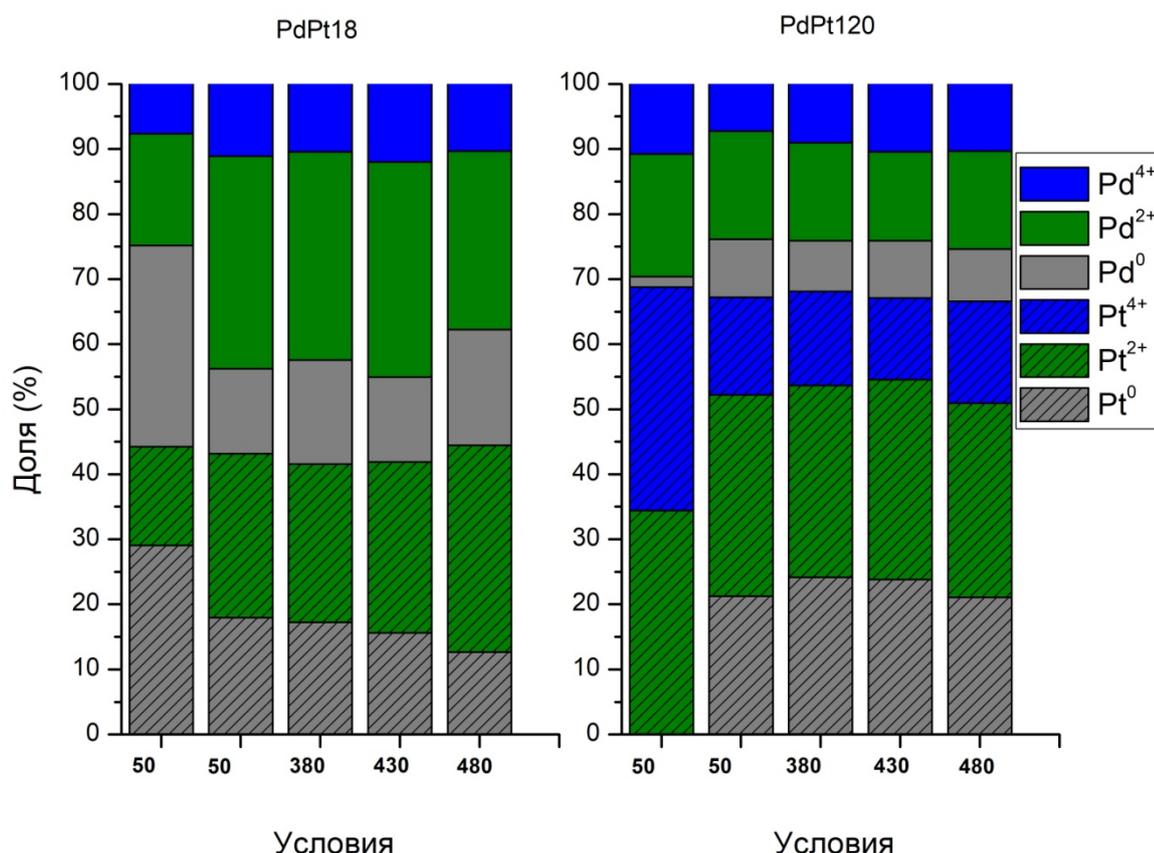


Рис. 5.9. Содержания различных зарядовых состояний Pt и Pd, посчитанные из данных *in situ* РФЭС, для образцов PdPt18 и PdPt120 в зависимости от условий проведения экспериментов

Снижение температуры реакции до 380 °С при наличии водяного пара в ИРС приводит к более существенному падению значений TOF, чем в случае безводной исходной смеси (таблицы 5.1, 5.4, 5.5), что может быть связано с увеличением энергии активации реакции или уменьшения количества активных

центров при добавлении H_2O . Следовательно, если структура активных центров в бинарных образцах остаётся неизменной вне зависимости от концентрации водяного пара в смеси, то падение активности, как и в случае непромотированных монометаллических образцов, связано с блокированием доступной поверхности катализаторов вследствие конкурентной сорбции метана и воды. При этом, вероятно, роль Pt сводится к стабилизации оксида палладия, вследствие чего Pd-Pt/ Al_2O_3 катализаторы с оптимальным поверхностным содержанием платины демонстрируют максимальную активность.

Таблица 5.5 Каталитическая активность бинарных образцов при наличии водяного пара в исходной газовой смеси

Шифр	Состав, масс. % (АЭС)	TOF ₃₈₀ , с ⁻¹		TOF ₄₃₀ , с ⁻¹	
		t ₃₀	t ₂₄₀	t ₃₀	t ₂₄₀
Pd2	1.18% Pd	0.13	0.17	0.30	0.35
PtR	3.96% Pt	0.07	0.06	0.08	0.07
PdPt3	0.92% Pd – 0.05% Pt	0.08	0.08	0.36	0.42
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt	0.24	0.27	0.44	0.57

Интересным является также тот факт, что снижение активности Pt/ Al_2O_3 образца при изменении температуры практически не зависит от объёмной концентрации воды в смеси, из чего можно сделать вывод об отсутствии ингибирования водяным паром активных центров в алюмоплатиновых катализаторах, а общее снижение активности при добавлении H_2O в исходную смесь вновь обусловлено блокировкой доступной поверхности.

Сравнение значений каталитической активности в начале и в конце эксперимента для разных образцов позволяет судить об их относительной устойчивости к воздействию реакционной среды. Изменение скорости окисления метана в ходе эксперимента может быть связано с перестройкой поверхности, спеканием частиц активного компонента и изменением зарядового состояния палладия и платины. Как видно из приведенных данных, при добавлении водяного пара в исходную смесь повышение температуры реакции способствует

либо росту активности с течением времени в случае некоторых бинарных образцов, либо уменьшению скорости реакции в ходе эксперимента для Pt/Al₂O₃. Схожие эффекты наблюдались и в случае отсутствия водяного пара в исходной газовой смеси.

Таким образом, активность и стабильность бинарных катализаторов в реакции окисления метана в значительной степени зависит от поверхностного соотношения Pd:Pt, которое, в свою очередь, определяется объемным составом катализатора, и, возможно, соотношением CH₄:O₂, но слабо зависит от температуры реакции и наличия водяного пара в исходной смеси. Падение активности Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов при добавлении паров H₂O связано не с изменением структуры активных центров, как это происходит в случае Pd/Al₂O₃ катализаторов, а вызвано уменьшением доступной активной поверхности вследствие её блокирования сорбированной водой.

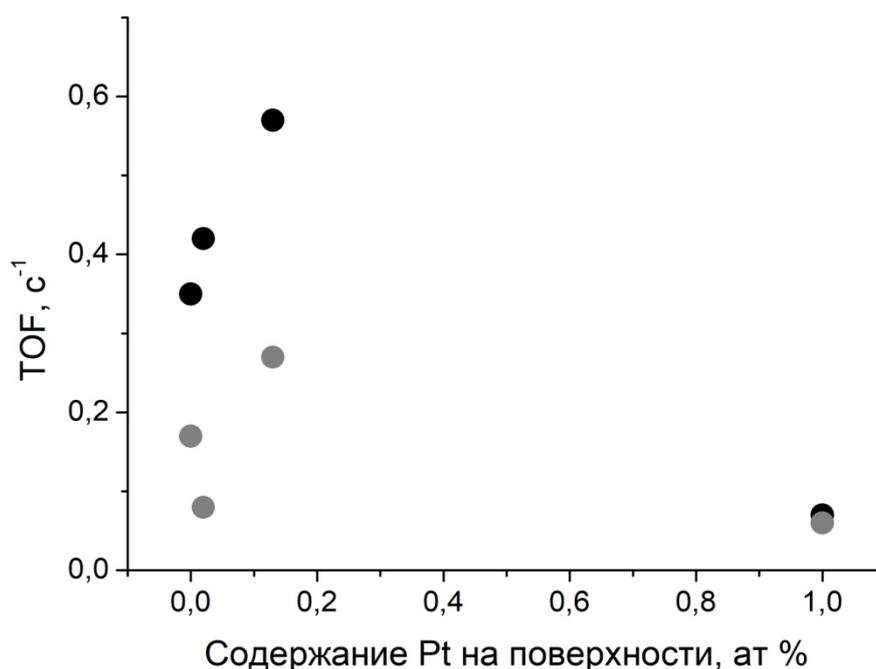


Рис. 5.10. Зависимость значений TOF от содержания Pt в катализаторе при добавлении водяного пара в ИРС при различных температурах: ● – 380 °С, ● – 430 °С

Глава 6. Исследование бинарного Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора с оптимизированными характеристиками

Согласно вышеуказанным результатам, повышению активности и стабильности Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов полного окисления метана способствуют:

1. определенное массовое соотношение Pd:Pt в объеме образца, что приводит к оптимизированному составу поверхности катализатора и образованию устойчивого металл-оксидного активного компонента смешанного типа (наличие и Pd, и Pt в активных центрах);
2. заданные в процессе приготовления размеры частиц Pd (6-8 нм), обеспечивающие максимальную активность в расчёте на один активный центр (TOF) как в условиях безводной исходной газовой смеси, так и при добавлении 3-5% об. водяного пара;
3. использование в качестве предшественника азотнокислого палладия, так как, несмотря на большую первоначальную активность катализаторов, приготовленных из ацетата палладия, они обладают меньшей стабильностью, в отличие от образцов, при приготовлении которых применялся Pd(NO₃)₂.

С учётом обозначенных параметров был приготовлен, исследован и испытан в реакции полного окисления метана оптимизированный образец Pd:Pt/Al₂O₃ (PdPt*), обладающий всеми необходимыми характеристиками, обуславливающими максимальную эффективность катализатора в целевой реакции (таблица 6.1).

Таблица 6.1. Физико-химические характеристики оптимизированного биметаллического Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора

Шифр	Состав, масс. % (АЭС)	Размеры частиц, нм	
		ПЭМ	ОКР по РФА
PdPt*	0.65% Pd – 0.12% Pt	6.5±0.5	5.6

Согласно результатам, полученным в ходе каталитических испытаний данного образца, вне зависимости от температуры реакции и концентрации

водяного пара в смеси, активность PdPt* в пересчете на один активный центр значительно превосходит значения TOF для всех остальных образцов, исследованных в данной работе (таблица 6.2). Объёмное мольное соотношение Pd:Pt, равное 10:1, обеспечивает оптимальный состав бинарных активных центров на поверхности и высокую стабильность катализатора в ходе проведения кинетических экспериментов [145]. Размеры кристаллитов PdO в 6-7 нм обуславливают высокие значения TOF в отсутствие водяного пара в ИРС и значительную активность при добавлении 5% H₂O.

Таблица 6.2. Результаты испытаний бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов и монометаллических образцов сравнения

Шифр	Состав, масс. % (АЭС)	TOF _T , с ⁻¹			
		ИРС		ИРС + 5% H ₂ O	
		430 °C	380 °C	430 °C	380 °C
Pd2	1.18% Pd	0.41	0.26	0.35	0.17
PtR	3.96% Pt	0.14	0.08	0.07	0.06
PdPt3	0.92% Pd – 0.05% Pt	0.57	0.29	0.42	0.08
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt	0.68	0.40	0.57	0.27
PdPt120	0.50% Pd – 1.20% Pt	0.28	0.18		
PdPt169	0.41% Pd – 1.69% Pt	0.19			
PdPt*	0.65% Pd – 0.12% Pt	2.35	1.03	1.60	0.46

Интересно было исследовать стабильность оптимизированного катализатора, определив изменения в активности в ходе эксперимента при различных температурах и концентрациях водяного пара в ИРС. Согласно полученным результатам, данный образец, демонстрирующий некоторую активацию в ходе протекания реакции, по поведению схож с катализатором PdPt18. Следовательно, учитывая близкие значения мольных долей Pd и Pt в данных образцах, можно предположить, что стабильность катализатора является прямым следствием как условий протекания реакции (температура,

продолжительность эксперимента, состав ИРС), так и структуры поверхности образца, а именно, соотношения Pd:Pt в активных центрах.

Таким образом, совокупность всех вышеуказанных характеристик в одном образце позволяет добиться максимальных значений активности и стабильности Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора в реакции полного окисления метана.

Заключение

Данная работа посвящена проблеме повышения активности и стабильности Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторов полного окисления метана за счет введения в состав образцов добавок платины и подбора оптимальной дисперсности частиц палладия.

В рамках исследования на примере двух предшественников (ацетата и нитрата палладия) было рассмотрено влияние предшественника, используемого при приготовлении катализатора, на активность в реакции полного окисления метана. Показано, что использование уксуснокислого палладия приводит к формированию активного компонента, обладающего высокой окислительно-восстановительной лабильностью, однако приготовление катализаторов с применением в качестве предшественника нитрата палладия представляется более предпочтительным вследствие большей стабильности таких образцов в реакционных условиях в сравнении с синтезированными из ацетата палладия. Наличие в составе активного центра одновременно и Pd⁰, и PdO приводит к значительному увеличению активности катализаторов в реакции полного окисления метана, однако данное высокоактивное состояние обладает низкой устойчивостью, в результате чего наблюдается существенная дезактивация таких образцов в ходе реакции. Стабилизация данного смешанного состояния может способствовать общему повышению активности и стабильности алюмопалладиевых катализаторов.

Изучение размерных эффектов в реакции полного окисления метана и пропана выявило увеличение значений TOF с размерами частиц PdO_x, что согласуется с большинством литературных данных. При этом добавление водяного пара в исходную газовую смесь приводит к практическому прекращению роста значений активности в расчете на один активный центр при увеличении размеров частиц более 8 нм. Таким образом, учитывая наличие водяного пара в газовой смеси и приемлимые значения конверсии метана, оптимальным для частиц Pd является размер 6-8 нм. Методом *in situ* РФЭС для

катализаторов с различной дисперсностью частиц палладия и «корочковым» распределением активного компонента по зерну на примере реакции окисления пропана показано, что основным фактором, влияющим на активность образцов, является соотношение $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности, которое, в свою очередь, определяется температурой, составом газовой смеси и, в первую очередь, размерами кристаллитов PdO_x .

Исследование бинарных $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, отличающихся массовым соотношением $\text{Pd}:\text{Pt}$, в целевой реакции позволило определить оптимальное содержание платины на поверхности, обеспечивающее максимальную активность. Каталитические испытания биметаллического образца с размерами частиц Pd 6-7 нм и ранее определенным оптимальным мольным соотношением $\text{Pd}:\text{Pt}$ продемонстрировали его максимальную активность и стабильность в реакции окисления метана среди всех исследованных образцов.

Таким образом, определены факторы, оказывающие наибольшее влияние на каталитические свойства палладия в реакции низкотемпературного полного окисления метана, и показана их значимость на примере образца, обладающего оптимальными характеристиками, обеспечивающими максимальную активность и стабильность в целевой реакции.

Выводы

1. Показано, что использование нитрата палладия (II) в качестве предшественника приводит к формированию частиц PdO с равномерным и узким распределением частиц по размеру, что является оптимальным с точки зрения активности и стабильности палладийсодержащих катализаторов в реакции полного окисления метана;

2. Обнаружен обратный размерный эффект в реакции полного окисления метана: значения частоты оборотов реакции (TOF) увеличиваются с ростом размеров частиц палладия. Определено, что катализаторы с размером частиц PdO 7-8 нм обладают приемлимыми уровнями активности и стабильности даже в присутствии водяного пара в исходной реакционной смеси;

3. Показано, что ключевым фактором, определяющим активность и стабильность палладия в реакции полного окисления метана, является соотношение Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности катализатора, которое, в свою очередь, может зависеть от состава и температуры реакционной смеси, а также дисперсности частиц активного компонента;

4. Выявлен синергический эффект платины и определено оптимальное поверхностное и объёмное соотношение Pd:Pt в бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах, обеспечивающее максимальную активность и стабильность в реакции полного окисления метана;

5. Приготовлен, охарактеризован и испытан в реакции полного окисления метана оптимизированный по объёмному составу и размеру частиц палладия бинарный Pd-Pt/Al₂O₃ катализатор, который проявляет максимальную активность и стабильность в целевой реакции по сравнению со всеми образцами, исследованными в данной работе.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность коллегам и соавторам за полезные советы, предоставленные данные и помощь в проведении и обсуждении экспериментов: к.х.н. И.П. Просвирину, к.х.н. А.В. Бухтиярову, к.ф.-м..н. Е.Ю. Герасимову, к.х.н. Т.Ю. Кардаш, к.х.н. А.В. Нартовой, к.х.н. В.И. Зайковскому, к.ф.-м..н. С.В. Черепановой, Д.Ю. Ермакову, к.х.н. Н.С. Коцаренко, к.х.н. А.А. Дубкову и член.-корр. РАН, проф., д.х.н. В.А. Лихолобову.

Автор считает своим долгом почтить память Бекк И.Э., без чьего чуткого руководства и всесторонней помощи эта работа не была бы проведена.

Список литературы

- 1 Gelin, P., Primet, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review // *Appl. Catal. B.* – 2002. – V. 39. – P. 1–37.
- 2 Ciambelli, P., Cimino, S., De Rossi, S., Lisi, L., Minelli, G., Porto, P., Russo, G. $AFeO_3$ (A=Ln, Nd, Sm) and $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties // *Appl. Catal. B* – 2001 – V. 29. – P. 239-250.
- 3 Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite-Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity // *J. of Catal.* – 1995. – V. 153. – P. 304-316.
- 4 Stakheev, A.Yu., Batkin, A.M., Telegina, N.S., Bragina, G.O., Zaikovskiy, V.I., Prosvirin, I.P., Khudorozhkov, A.K., Bukhtiyarov, V.I. Particle Size Effect on CH_4 Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts // *Topics in Catal.* – 2013. – V. 56. – P.306-310.
- 5 <http://www.oica.net/category/vehicles-in-use/>
- 6 http://www.iangv.org/stats/NGV_Global_Stats1.htm
- 7 Simone, D.O., Kennelly, T., Brungard, N.L., Farrauto, R.J. Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 70. – P. 87–100.
- 8 Roth, D., Gelin, P., Primet, M., Tena, E. Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al_2O_3 catalysts in the total oxidation of methane at low temperature // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2000. – V. 203. – P. 37–45.
- 9 Cullis, C.F., Willatt, B.M. The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts // *J. Catal.* – 1984. – V. 86. – P. 187–200.
- 10 Gao D., Wang S., Zhang C., Yuan Z., Wang, S. Methane Combustion over Pd/Al_2O_3 Catalyst: Effects of Chlorine Ions and Water on Catalytic Activity // *Chin. J. Catal.* – 2008. – V. 29. – P. 1221–1225.
- 11 Roth, D., Gelin, P., Kaddouri, A., Garbowski, E., Primet, M., Tena, E. Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al_2O_3 catalysts in the total oxidation of methane // *Catal. Today.* – 2006. – V. 112. – P. 134–138.

-
- 12 Tonetto, G., Ferreira, M.L., Damiani, D.E. A combined theoretical and experimental study of the effects of residual chlorine on the behavior of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane oxidation // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – V. 171.– P. 123–141.
- 13 Peri, S.S., Lund, C.R.F. The Role of Chlorine in Induction Periods during the Oxidation of Methane over Pd/SiO₂. // *J. Catal.* – 1995. – V. 152. – P. 410–414.
- 14 Hicks, R.F., Qi, H., Young, M.L., Lee, R.G. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina // *J. Catal.* – 1990. – V. 122. – P. 295–306.
- 15 Burch, R. Low NO_x options in catalytic combustion and emission control. // *Catal. Today.* – 1997. – V. 35. – P. 27-36.
- 16 Simplicio, L. M. T., Brandao, S. T., Sales, E.A., Lietti, L., Bozon-Verduraz, F. Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors // *Appl. Catal. B.* – 2006. – V. 63. – P. 9–14.
- 17 Ferrer, V., Moronta, A., Sánchez, J., Solano, R., Bernal, S., Finol, D. Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts // *Catal. Today.* – 2005. – V. 107–108. – P. 487–492.
- 18 Schmal, M., Souza, M.M.V.M., Alegre, V.V., da Silva, M.A.P., César, D.V., Perez, C.A.C. Methane oxidation – effect of support, precursor and pretreatment conditions – in situ reaction XPS and DRIFT// *Catal. Today.* – 2006. – V. 118 – P. 392–401.
- 19 Kinnunen, N.M., Suvanto, M., Moreno, M.A., Savimäki, A., Kallinen, K., Kinnunen, T.-J.J., Pakkanen, T.A. Methane oxidation on alumina supported palladium catalysts: Effect of Pd precursor and solvent // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – V. 370. – P. 78–87.
- 20 Sekizawa, K., Widjaja, H. Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K. Low temperature oxidation of methane over Pd/SnO₂ catalyst // *Appl. Catal. A: Gen.*– 2000. – V. 200. – P. 211–217.
- 21 Persson, K., Thevenin, P.O., Jansson, K., Agrell, J., Järås, S.G., Pettersson, L.J. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2003. – V. 249. – P. 165–174.

-
- 22 Kinnunen, N.M., Hirvi, J.T., Venäläinen, T., Suvanto, M., Pakkanen, T.A. Procedure to tailor activity of methane combustion catalyst: Relation between Pd/PdO_x active sites and methane oxidation activity // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2011. – V. 397. – P. 54–61.
- 23 Mizushima, Y., Hori, M. Alumina aerogel for support of a methane combustion catalyst // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1992. – V. 88. – P. 137–148.
- 24 Fessi, S., Ghorbel, A. Improvement of the Pd/Al₂O₃ Catalyst by the Control of the Sol-Gel Preparative Parameters // *J. Sol-gel Sci. Technol.* – 2003. – V. 26. – P. 837–841.
- 25 Pecchi, G., Reyes, P., Concha, I., Fierro, J.L.G. Methane Combustion on Pd/SiO₂ Sol Gel Catalysts // *J. Catal.* – 1998. – V. 179. – P. 309–314.
- 26 Amairia, C., Fessi, S., Ghorbel, A., Rîves, A. Study of the effect of the preparation route and the palladium precursor on the methane oxidation behavior over Al₂O₃–ZrO₂ supported palladium // *Reac. Kinet. Mech. Catal.* – 2011. – V. 103. – P. 379–389.
- 27 Centi, G., Perathoner, S., Rak, Z.S. Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2003. – V. 41. – P. 143–155.
- 28 Hicks, R.F., Qi, H., Young, M.L., Lee, R.G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium // *J. Catal.* – 1990. – V. 122. – P. 280–294.
- 29 Briot, P., Primet, M. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: effect of aging under reactants // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 68. – P. 301–314.
- 30 Burch, R., Loader, P.K. Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for combustion of methane at low concentrations // *Appl. Catal. B.* – 1994. – V. 5. – P. 149–164.
- 31 Hoyos, L.J., Praliaud, H., Primet, M. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina and silica in presence of hydrogen sulfide // *Appl. Catal. A.* – 1993. – V. 98. – P. 125–138.
- 32 Burch, R., Urbano, F.J., Loader, P.K. Methane combustion over palladium catalysts: the effect of carbon dioxide and water on activity // *Appl. Catal. A.* – 1995. – V. 123. – P. 173–184.

-
- 33 Cullis, C.F., Willatt, B.M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts // *J. Catal.* – 1983. – V. 83. – P. 267–285.
- 34 Ribeiro, F.H., Chow, M., Dalla Betta, R.A. Kinetics of the complete oxidation of methane over supported palladium catalysts // *J. Catal.* – 1994. – V. 146. – P. 537–544.
- 35 Fujimoto, K., Ribeiro, F.H., Avalos-Borja, M., Iglesia, E. Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures // *J. Catal.* – 1998. – V. 179. – P. 431–442.
- 36 Ciuparu, D., Lyubovsky, M. R., Altman, E., Pfefferle, L.D., Datye A. Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts // *Catal. Rev.* – 2002. – V. 44, – P. 593–649.
- 37 Lv, C.-Q., Ling, K.-C., Wang, G.-C. Methane combustion on Pd-based model catalysts: Structure sensitive or insensitive? // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – P. 144704–144712.
- 38 Pocoroba, E., Pettersson, L.J., Agrell, J., Boutonett, M., Jansson, K. Exhaust gas catalysts for heavy-duty applications: influence of the Pd particle size and particle size distribution on the combustion of natural gas and biogas // *Top. Catal.* – 2001. – V. 16/17. – P. 407–412.
- 39 Stasinska, B., Machocki, A., Antoniuk, K., Rotko, M., Figueiredo, J.L., Goncalves, M. Importance of palladium dispersion in Pd/Al₂O₃ catalysts for complete oxidation of humid low-methane–air mixtures // *Catal. Today.* – 2008. – V. 137. – P. 329–334.
- 40 McCarty, J.G. Kinetics of PdO combustion catalysts // *Catal. Today.* – 1995. – V. 26. – P. 283–293.
- 41 Burch, R., Urbano, F.J. Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane // *Appl. Catal. A.* – 1995. – V. 124. – P. 121–138.
- 42 Farrauto, R.J., Hobson, M.C., Kennelly, T., Waterman, E.M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane // *Appl. Catal. A.* – 1992. – V. 81. – P. 227–237.

-
- 43 Burch, R. Low NO_x options in catalytic combustion and emission control // *Catal. Today.* – 1997. – V. 35. – P. 27–36.
- 44 Lyubovsky, M., Pfefferle, L., Datye, A., Bravo, J., Nelson, T. TEM study of the microstructural modifications of an alumina-supported palladium combustion catalyst // *J. Catal.* – 1999. – V. 187. – P. 275–284.
- 45 Demoulin O., Navez M., Gaigneaux E. M., Ruiz, P., Mamede, A-M., Granger, P., Payen, E. Operando resonance Raman spectroscopic characterisation of the oxidation state of palladium in Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts during the combustion of methane // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – 2003. – V. 5. – P. 4394–4401.
- 46 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. – V. 114. – 9439–9443.
- 47 Yang S., Maroto-Valiente A., Benito-Gonzalez, M., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A.. Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase // *Appl. Catal. B.* – 2000. – V. 28 – P. 223–233.
- 48 Castellazzi, P., Groppi, G., Forzatti, P. Baylet, A., Marecot, P., Duprez, D. Role of Pd loading and dispersion on redox behaviour and CH₄ combustion activity of Al₂O₃ supported catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – V. 155. – P. 18–26.
- 49 Castellazzi, P., Groppi, G., Forzatti, P., Finnochio, E., Busca, G. Activation process of Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion by reduction/oxidation cycles in CH₄-containing atmosphere // *J. Catal.* – 2010. – V. 275. – P. 218–227.
- 50 Groppi, G., Cristiani, C., Lietti, L., Forzatti, P. Study of PdO/Pd transformation over alumina supported catalysts for natural gas combustion // *Stud. Surf. Sci. Catal.* / Eds. Corma, A., Melo, F.V., Mendioroz, S., Fierro, J.L.G. – Amsterdam. Elsevier, 2000. – V. 130. – P. 3801-3806.
- 51 Datye, A.K., Bravo, J., Nelson, T.R., Atanasova, P., Lyubovsky, M., Pfeferle, L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports // *Appl. Catal. A.* – 2000. – V. 198. – P. 179–196.

-
- 52 Farrauto, R.J., Lampert, J.K., Hobson, M.C., Waterman, E.M. Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts: support effects // *Appl. Catal. B.* – 1995. – V. 6. – P. 263–270.
- 53 Oh, S.E., Mitchell, P.J., Siewert, R.M. Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives // *J. Catal.* – 1991. – V. 132. – P. 287–301.
- 54 Ahlström-Silversand, A.F., Odenbrand, C.U.I. Combustion of methane over a Pd-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, catalyst activity and stability // *Appl. Catal. A.* – 1997. – V. 153. – P. 157–175.
- 55 van Giezen, J.C., van den Berg, F.R., Kleinen, G.L., van Dillen, A.J., Geus, J.W. The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 287–293.
- 56 Ciuparu, D., Pfefferle, L. Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 209. – P. 415–428.
- 57 Lyubovsky, M., Pfefferle, L. Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47 – P. 29-44.
- 58 Groppi, G. Combustion of CH₄ over a PdO/ZrO₂ catalyst: an example of kinetic study under severe conditions // *Catal. Today* – 2003. – V. 77 – P. 335-346.
- 59 Seimanides, S., Stoukides, M. Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia // *J. Catal.* – 1986. – V. 98. – P. 540-549.
- 60 Müller, C.A., Maciejewski, M., Koepfel, R.A., Baiker, A. Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 245–252.
- 61 Ciuparu, D., Altman, E., Pfefferle, L. Contributions of lattice oxygen in methane combustion over PdO-based catalysts // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 64–74.
- 62 Au-Yeung, J., Chen, K., Bell, A.T., Iglesia, E. Isotopic studies of methane oxidation pathways on PdO catalysts // *J. Catal.* – 1999. – V. 188, – P. 132-139.

-
- 63 Machocki, A., Rotko, M., Stasinska, B. SSITKA studies of the catalytic flameless combustion of methane. // *Catal. Today.* – 2008. – V. 137. – P. 312–317.
- 64 Rotko, M., Stasinska, B., Machocki, A. Studies of catalytic process of complete oxidation of methane by SSITKA method. // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256. – P. 5585–5589.
- 65 Burch, R., Crittle, D.J., Hayes, M.J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 229–234.
- 66 Choudhary, V.R., Rane, V.H. Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons // *J. Catal.* – 1991. – V.130. – P. 411–422.
- 67 Burch, R., Hayes, M.J. C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts // *J. of Mol. Catal. A.* – 1995. – V. 100. – P. 13–33.
- 68 Dissanayake, D., Lunsford, J.H., Rosynek, M.P. Site differentiation in homolytic vs. heterolytic activation of methane over Ba/MgO catalysts // *J. Catal.* – 1994. – V. 146. – P. 613–615.
- 69 Li, Z., Xu, G., Hoflund, G. B. In situ IR studies on the mechanism of methane oxidation over Pd/Al₂O₃ and Pd/Co₃O₄ catalysts // *Fuel Proc. Tech.* – 2003 – V. 84. – P. 1– 11.
- 70 Cullis, C.F., Nevell, T.G., Trimm, T.L. Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1,* – 1972. – V. 68. – P. 1406-1412.
- 71 Broclawik, E., Yamauchi, R., Endou, A., Kubo, M., Miyamoto, A. On the electronic structure of palladium monoxide and methane adsorption: density functional calculations // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – P. 4098–4104.
- 72 Groppi, G., Ibashi, W., Valentini, M., Forzatti, P. High-temperature combustion of CH₄ over PdO/Al₂O₃: kinetic measurements in a structured annular reactor // *Chem. Eng. Sci.* –2001. – V. 56. – P. 831-839.

-
- 73 Hurtado, P., Ordonez, S., Sastre, H., Diez, F.V., Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al₂O₃ at dry and wet conditions // *Appl. Catal. B* – 2004. – V. 51. – P. 229-238.
- 74 Rotko, M., Machocki, A., Stasinska, B. Studies of catalytic process of complete oxidation of methane by SSITKA method // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256. – P. 5585–5589.
- 75 Peri, S.S., Lund, C.R.F. The Role of Chlorine in Induction Periods during the Oxidation of Methane over Pd/SiO₂ // *J. Catal.* – 1995. – V. 152. – P. 410–414
- 76 Baldwin, T.R., Burch, R. Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts I. Alumina supported catalysts // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 66. – P. 337-358.
- 77 Demoulin, O., Navez, M., Ruiz, P. The activation of a Pd/γ-alumina catalyst during methane combustion: investigation of the phenomenon and of potential causes // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 103. – P. 149-153.
- 78 Garbowski, E., Feumi-Jantou, C., Mouaddib, N., Primet, M. Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: evidence for reconstruction of particles // *Appl. Catal. A. Gen.* – 1994. – V. 109. – P. 277–291.
- 79 Baldwin, T.R., Burch, R. Catalytic combustion of methane over supported palladium catalysts II. Support and possible morphological effects // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 66. – P. 359-381.
- 80 Yamamoto, H., Uchida, H. Oxidation of methane over Pt and Pd supported on alumina in lean-burn natural-gas engine exhaust // *Catal. Today.* – 1998. – V. 45. – P. 147–151.
- 81 Fessi, S., Ghorbel, A., Rives, A., Hubaut, R. Catalytic methane combustion over alumina supported palladium catalysts prepared by sol-gel method: investigation of the activity evolution // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – V. 130. – P. 3795-3800.
- 82 Euzen, P., Le Gal, J.-H., Rebours, B., Martin, G. Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 19-27.

-
- 83 Persson, K., Pfefferle, L.D., Schwartz, W., Ersson, A., Järås, S.G. Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – V. 74. – P. 242–250.
- 84 Wang C.-B., Ho, C.-M., Lin, H.-K., Chiu, H.-C. Low temperature complete combustion of methane over titania-modified alumina-supported palladium // *Fuel.* – 2002. – V. 81.– P. 1883–1887.
- 85 Baylet, A., Royer, S., Marécot, P., Tatibouët, J.M., Duprez, D. High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2008. – V. 77.– P. 237–247.
- 86 Nomura, K., Noro, K., Nakamura, Y., Yoshida, H., Satsuma, A., Hattori, T. Combustion of a trace amount of CH₄ in the presence of water vapor over ZrO₂-supported Pd catalysts // *Catal. Lett.* – 1999. – V. 58.– P. 127–130.
- 87 Zhu, G., Fujimoto, K.-I., Zemlyanov, D.Yu., Datye, A.K., Ribeiro, F.H. Coverage of palladium by silicon oxide during reduction in H₂ and complete oxidation of methane // *J. Catal.* – 2004. – V. 225– P. 170–178.
- 88 Persson, K., Ersson, A., Colussi, S., Trovarelli, A., Järås, S.G. Catalytic combustion of methane over bimetallic Pd–Pt catalysts: The influence of support materials // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2006. – 66.– 175–185.
- 89 Feio, L.S.F., Hori, C.E., Mattos, L.V., Zanchet, D., Noronha, F.B., Bueno, J.M.C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂–Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2008. – V. 348. – P. 183–192.
- 90 Muto, K.-I., Katada, N. Niwa, M. Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1996. – V. 134. – P. 203–215.
- 91 Gao, D., Zhang, C., Wang, S., Yuan, Z., Wang, S. Catalytic activity of Pd/Al₂O₃ toward the combustion of methane // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 2583–2587.
- 92 Baldwin, T.R., Burch, R. Remarkable Activity Enhancement in the Catalytic Combustion of Methane on Supported Palladium Catalysts // *Catal. Lett.* – 1990. – V. 6. – P. 131–138.

-
- 93 Burch, R., Loader, P.K., Urbano, F.J. Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts // *Catal. Today.* – 1996. – V. 27. – P. 243–248.
- 94 Da Rocha, M.G.C., Frety, R., Catalytic Combustion of Methane: Activation and Characterization of Pd/Al₂O₃ // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 110. – P. 767-776.
- 95 Yoshida, H., Nakajima, T., Yazawa, Y., Hattori, T. Support effect on methane combustion over palladium catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – V. 71. – P. 70–79.
- 96 Bozo, C., Guilhaume, N., Herrmann, J.-M. Role of the Ceria–Zirconia Support in the Reactivity of Platinum and Palladium Catalysts for Methane Total Oxidation under Lean Conditions // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 393–406.
- 97 Neyertz, C., Volpe, M., Gigola, C. Methane combustion over Pd/γ-Al₂O₃ and Pd-VOx/γ-Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2004. – V. 277. – P. 137–145.
- 98 Araya, P., Guerrero, S., Robertson, J., Gracia, F.J. Methane combustion over Pd/SiO₂ catalysts with different degrees of hydrophobicity // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 283.– P. 225–233.
- 99 Narui, K., Furuta, K., Yata, H., Nishida, A., Kohtoku, Y., Matsuzaki, T. Catalytic activity of PdO/ZrO₂ catalyst for methane combustion // *Catal. Today.* – 1998. – V. 45. – P. 173-178.
- 100 Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F., Li, C., Deactivation behavior of Pd-based SBA-15 mesoporous silica catalysts for the catalytic combustion of methane // *J. Catal.* – 2008. – V. 257. – P. 108–116.
- 101 Amairia, C., Fessi, S., Ghorbel, A., Roves, A. Methane oxidation behaviour over sol–gel derived Pd/Al₂O₃-ZrO₂ materials: Influence of the zirconium precursor // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 332.– P. 25–31.
- 102 Escandón, L.S., Niño, D., Díaz, E., Ordóñez, S., Díez, F.V. Effect of hydrothermal ageing on the performance of Ce-promoted PdO/ZrO₂ for methane combustion // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 2291–2296.

-
- 103 Mouaddib, N., Feumi-Jantou, C., Garbowski, E., Primet, M. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina. Influence of the oxygen-to-methane ratio // *Appl. Catal. A: Gen.* – V. 87. – 1992. – P. 129-144.
- 104 Yoshimoto, R., Okumura, K., Niwa, M. Catalytic activity of Pd loaded on WO₃/Al₂O₃ for NO-CH₄-O₂ in the presence of water vapor // *Catal. Today.* – 2003.– V. 84. – P. 159–164.
- 105 Ciuparu, D., Pfefferle, L. Methane combustion activity of supported palladium catalysts after partial reduction // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2001. – V. 218. – P. 197–209.
- 106 Carstens, J.N., Su, S.C., Bell, A.T. Factors Affecting the Catalytic Activity of Pd/ZrO₂ for the Combustion of Methane // *J. Catal.* – 1998.– V. 176. – P. 136–142.
- 107 Garbowski, E., Primet, M. Corrigendum to: Catalytic combustion of methane over palladium supported on alumina catalysts: evidence for reconstruction of particles // *Appl. Catal. A. Gen.* – 1995. – V. 125. – P. 185–187.
- 108 Demoulin, O., Rupprechter, G., Seunier, I., Le Clef, B., Navez, M., Ruiz, P. Investigation of Parameters Influencing the Activation of a Pd/γ-Alumina Catalyst during Methane Combustion // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 20454-20462.
- 109 Monteiro, R.S., Zemlyanov, D., Storey, J.M., Ribeiro, F.H. Turnover Rate and Reaction Orders for the Complete Oxidation of Methane on a Palladium Foil in Excess Dioxygen // *J. Catal.* – 2001. – V. 199. – P. 291–301.
- 110 Briot, P. Gallezot, P., Leclercq, C., Primet, M. Nanodiffraction and HRTEM studies of platinum particles in combustion catalysts // *Microsc. Microanal. Microstruct.* – 1990. – V. 1.– P. 149-157.
- 111 Groppi, G., Cristiani, C., Lietti, L., Ramella, C., Valentini, M., Forzatti, P. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of CH₄ under lean conditions // *Catal. Today.* – 1999. – V. 50. – P. 399–412.
- 112 Neyestanaki, A.K., Klingstedt, F., Salmi, T., Murzin, D.Yu. Deactivation of postcombustion catalysts, a review // *Fuel.* – 2004. – V. 83 – P. 395–408.
- 113 Forzatti, P, Lietti, L. Catalyst deactivation // *Catal. Today.* – 1999. – V. 52. – P. 165-181.

-
- 114 Maxted, E. B. The Poisoning of Metallic Catalysts // *Adv. Catal.* – 1951. – V. 3. – P. 129-178.
- 115 Arai, H., Machida, M. Recent progress in high-temperature catalytic combustion // *Catal. Today.* – 1991. – V. 10. – P. 81-94.
- 116 Burtin, P., Brunelle, J.P., Pijolat, M., Soustelle, M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 34. – P. 225-238.
- 117 Beguin, B., Garbowski, E., Primet, M. Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition // *J. Catal.* – 1991. – V. 127.– P. 595-604.
- 118 Okada, K., Hattori, A. Effect of Divalent Cation Additives on the γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 Phase Transition // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 83. – P. 928–932.
- 119 Ozawa, M. Thermal stabilization of catalytic compositions for automobile exhaust treatment through rare earth modification of alumina nanoparticle support // *J. Alloy. Compd.* – 2006. – V. 408-412. – P. 1090-1095.
- 120 Narui, K., Yata, H., Furuta, K., Nishida, A., Kohtoku, Y., Matsuzaki, T. Effects of addition of Pt to PdO/ Al_2O_3 catalyst on catalytic activity for methane combustion and TEM observations of supported particles // *Appl. Catal. A.* – 1999. – V. 179. – P. 165–173.
- 121 Ozawa, Y., Tochihara, Y., Nagai, M., Omi, S. PdO/ Al_2O_3 in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation // *Chem Eng Sci.* – 2003. – V. 58.– P. 671 – 677.
- 122 Ozawa, Y., Tochihara, Y., Watanabe, A., Nagai, M., Omi, S. Deactivation of Pt-PdO/ Al_2O_3 in catalytic combustion of methane // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2004. – V. 259.– P. 1–7.
- 123 Chin, Y.-H., Resasco, D.E. Catalytic Oxidation of Methane on Supported Palladium Under Lean Conditions: Kinetics, Structure and Properties // In: *Catalysis*, V. 14. The Royal Society of Chemistry. London. - 1999. - P. 1-39.

-
- 124 Muto, K.-I., Katada, N., Niwa, M. Thermally stable environmental catalyst: oxidation of methane over calcined palladium loaded on silica monolayer // *Catal. Today.* – 1997. – V. 35. – P. 145-151.
- 125 Ruckenstein, E., Chen, J.J. Wetting Phenomena during Alternating Heating in O₂ and H₂ of Supported Metal Crystallites // *J. Colloid Interf. Sci.* - V. 86. – 1982. - P. 1-11.
- 126 Haneda M., Mizushima, T., Kakuta, N. Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation// *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 6579–6587.
- 127 Ciuparu, D., Katsikis, N., Pfefferle, L. Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2001. – V. 216. – P. 209–215.
- 128 Persson, K., Jansson, K., Järås, S. Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd–Pt catalysts during methane oxidation // *J. Catal.* – 2007. – V. 245. – P. 401–414.
- 129 Ramírez-López, R., Elizalde-Martinez, I., Balderas-Tapia, L. Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂–Al₂O₃: The influence of different ceria loading // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150.– P. 358–362.
- 130 Ciuparu, D., Perkins, E., Pfefferle, L. In situ DR-FTIR investigation of surface hydroxyls on γ -Al₂O₃ supported PdO catalysts during methane combustion // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2004. – V. 263. – P. 145–153.
- 131 Kikuchi, R., Maeda, S., Sasaki, K., Wennerström, S., Eguchi, K. Low-temperature methane oxidation over oxide-supported Pd catalysts: inhibitory effect of water vapor // *Appl. Catal. A. Gen.* – 2002. – V. 232. – P. 23-28.
- 132 Jones, J.M., Dupont, V.A., Brydson, R., Fullerton, D.J., Nasri, N.S., Ross, A.B., Westwood, A.V.K. Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion. // *Catal. Today.* – 2003. – V. 81. – P. 589–601.
- 133 Mowery, D.L., Graboski, M.S., Ohno, T.R., McCormick, R.L. Deactivation of PdO–Al₂O₃ oxidation catalyst in lean-burn natural gas engine exhaust: aged catalyst

characterization and studies of poisoning by H₂O and SO₂ // *Appl. Catal. B: Environ.* – 1999. – V. 21. – P. 157–169.

134 Mowery, D.L., McCormick, R.L. Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: the effect of water on sulfate poisoning // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2001. – V. 34. – P. 287–297.

135 Hurtado, P., Ordóñez, S., Sastre, H., Díez, F.V. Combustion of methane over palladium catalyst in the presence of inorganic compounds: inhibition and deactivation phenomena // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – V. 47. – P. 85–93.

136 Lampert, J.K., Kazi, M.S., Farrauto, R.J. Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles // *Appl. Catal. B: Environ.* – 1997. – V. 14. – P. 211–223.

137 Lee, J.H., Trimm, D.L. Catalytic combustion of methane // *Fuel Process. Technol.* – 1995. – V. 42 – P. 339–359.

138 Winkler, A., Ferri, D., Hauert, R., Bach, C. Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – V. 155. – P. 140–146.

139 Pieck, C.L., Vera, C.R., Peirotti, E.M., Yori, J.C. Effect of water vapor on the activity of Pt-Pd/Al₂O₃ catalysts for methane combustion // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2002. – V. 226. – P. 281–291.

140 Ciuparu, D., Pfefferle, L. Contributions of lattice oxygen to the overall oxygen balance during methane combustion over PdO-based catalysts // *Catal. Today.* – 2002. – V. 77. – P. 167–179.

141 Eriksson, S., Boutonnet, M., Järås, S. Catalytic combustion of methane in steam and carbon dioxide-diluted reaction mixtures // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2006. – V. 312. – P. 95–101.

142 Salaün, M., Capela, S., Da Costa, S., Gagnepain, L., Da Costa, P. Enhancement of 3-Way CNG Catalyst Performance at High Temperature Due to the Presence of Water

in the Feed: On the Role of Steam Reforming of Methane and on the Influence of Ageing // *Top. Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 1972–1976.

143 Gélín, P., Urfels, L., Primet, M., Tena, E. Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds // *Catal. Today.* – 2003. V. 83. – P. 45-57.

144 Persson, K., Ersson, A., Jansson, K., Iverlund, N., Järås, S. Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion // *J. Catal.* – 2005. – V. 231. – P. 139-150.

145 Castellazzi, P., Groppi, G., Forzatti, P. Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt–Pd/Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion / *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – V. 95.– P. 303–311.

146 Persson, K., Ersson, A., Jansson, K., Fierro, J.L.G., Järås, S.G. Influence of molar ratio on Pd–Pt catalysts for methane combustion // *J. Catal.* – 2006. – V. 243. – P. 14–24.

147 Kraikul, N., Jitkarnka, S., Luengnaruemitchai, A. Catalytic methane combustion on Pd-Pt-La catalysts and their surface models / *Appl. Catal. B: Environ.* – 2005. – V. 58.– P. 143–152.

148 Janbey, A., Clark, W., Noordally, E., Grimes, S., Tahir, S. Noble metal catalysts for methane removal // *Chemosphere.* – 2003. – V. 52. – P. 1041–1046.

149 Deng, Y., Nevell, T.G. Non-steady activity during methane combustion over Pd/Al₂O₃ and the influences of Pt and CeO₂ additives // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 279-286.

150 Ersson, A., Kušar, H., Carroni, R., Griffin, T., Järås, S. Catalytic combustion of methane over bimetallic catalysts a comparison between a novel annular reactor and a high-pressure reactor // *Catal. Today.* – 2003. – V. 83.– P. 265–277.

-
- 151 Persson, K., Ersson, A., Manrique Carrera, A., Jayasuriya, J., Fakhrai, R., Fransson, T., Järås, S. Supported palladium-platinum catalyst for methane combustion at high pressure // *Catal. Today.* – 2005. – V. 100.– P. 479–483.
- 152 Lapisardi, G., Gélin, P., Kaddouri, A., Garbowski, E., Da Costa, S. Pt–Pd bimetallic catalysts for methane emissions abatement // *Top. Catal.* – 2007. – V. 42–43. P. – 461–464.
- 153 Maione, A., André, F., Ruiz, P. Structured bimetallic Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts on FeCrAlloy fibers for total combustion of methane // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007. – V. 75.– P. 59–70.
- 154 Lapisardi, G., Urfels, L., Gélin, P., Primet, M., Kaddouri, A. Garbowski, E., Toppi, S., Tena, E. Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature // *Catal. Today.* – 2006. – V. 117. P. – 564–568.
- 155 Dianat, A., Seriani, N., Ciacchi, L.C., Pompe, W., Cuniberti, G., Bobeth, M. Dissociative Adsorption of Methane on Surface Oxide Structures of Pd-Pt Alloys // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 21097–21105.
- 156 Micheaud, C., Marécot, P., Guérin, M., Barbier, J. Preparation of alumina supported palladium-platinum catalysts by surface redox reactions. Activity for complete hydrocarbon oxidation // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1998. – V. 171. – P. 229–239.
- 157 Ryu, C.K., Ryoo, M.W., Ryu, I.S., Kang, S.K. Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: Effects of Ru or Rh addition // *Catal. Today.* – 1999. – V. 47. – P. 141–147.
- 158 Wolf, M.M., Zhu, H., Green, W.H., Jackson, G.S. Kinetic model for polycrystalline Pd/PdO_x in oxidation/reduction cycles // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2003. – V. 244. – P. 323–340.
- 159 Bhagiyalakshmi, M., Anuradha, R., Park, S.D., Park, T.S., Cha, W.S., Jang, H.T. Effect of Bimetallic Pt-Rh and Trimetallic Pt-Pd-Rh Catalysts for Low Temperature Catalytic Combustion of Methane // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2010. - V. 31. - P. 120–124.

-
- 160 Janbey, A., Clark, W., Noordally, E., Grimes, S., Tahir, S. Noble metal catalysts for methane removal // *Chemosphere*. – 2003. – V. 52. – P. 1041–1046.
- 161 Deng, Y., Nevell, T.G. Non-steady activity during methane combustion over Pd/Al₂O₃ and the influences of Pt and CeO₂ additives // *Catal. Today*. – 1999. – V. 47. – P. 279-286.
- 162 Ersson, A., Kušar, H., Carroni, R., Griffin, T., Järås, S. Catalytic combustion of methane over bimetallic catalysts a comparison between a novel annular reactor and a high-pressure reactor // *Catal. Today*. – 2003. – V. 83.– P. 265–277.
- 163 Persson, K., Ersson, A., Manrique Carrera, A., Jayasuriya, J., Fakhrai, R., Fransson, T., Järås, S. Supported palladium-platinum catalyst for methane combustion at high pressure // *Catal. Today*. – 2005. – V. 100.– P. 479–483.
- 164 Lapisardi, G., Gélin, P., Kaddouri, A., Garbowski, E., Da Costa, S. Pt–Pd bimetallic catalysts for methane emissions abatement // *Top. Catal.* – 2007. – V. 42–43. P. – 461-464.
- 165 Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, V.I. Studying the Influence of Precursor and Promoter on the Activity and Stability of Methane Combustion Catalysts // *Abstr. of IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions » 22-25 October 2012 – St. Petersburg, Russia, 2012 – P. 101.*
- 166 Mashkovtsev, M. A., Khudorozhkov, A. K., Beck, I. É., Porsin, A.V., Prosvirin, I.P., Rychkov, V.N., Bukhtiyarov, V. I. Selection of modifying additives for improving the steam tolerance of methane afterburning palladium catalysts // *Catal. Industry* – 2011. – V. 3. – P. 350-357.
- 167 Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Zaykovskiy, V.I., Bukhtiyarov, V.I. Catalytic oxidation of methane traces in NGVs engines exhaust: problems and perspectives // *Abstr. of III Russian-German Seminar on Catalysis «Bridging the Gap between Model and Real Catalysis» 24-28 June 2013 – Burduguz village, Lake Baikal, Russia, 2013 – P. 77.*
- 168 Худорожков, А.К., Бухтияров, А.В., Просвирин, И.П., Герасимов, Е.Ю., Бухтияров, В.И. Бинарные Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ катализаторы полного окисления метана:

влияние соотношения Pt:Pd // Изв. Академ. наук. Сер. хим. – 2015 – Т. 12 . – С. 2802-2805

169 Hausman, E.A., Cranford, N.J., Grasso, J.R., Brooklyn, N.Y., Pond, G. US Patent № 3318891

170 Режим доступа - <http://www.elib.iscd>

171 Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., ed. by Chastain J. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1978

172 Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P. X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool for In situ Study of the Mechanisms of Heterogeneous Catalytic Reactions // Topics in Catal. – 2005 – V. 32 – P. 3-15

173 Khudorozhkov, A.K., Chetyrin, I.A., Bukhtiyarov, A.V., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, V.I. Propane oxidation over Pd/Al₂O₃: kinetic and in situ XPS study // Topics in Catal. - 2017 -V. 60 -P. 190-197

174 Bukhtiyarov, A.V., Kvon, R.I., Nartova, A.V., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, V.I., In situ XPS investigation of nitric oxide adsorption on (111), (310), and (533) gold singlecrystal faces // Surf. Sci. – 2012 – V. 606-P. 559-563

175 Demidov, D.V., Prosvirin, I.P., Sorokin, A.M., Rocha, T., Knop-Gericke, A., Bukhtiyarov, V.I. Preparation of Ag/HOPG model catalysts with a variable particle size and an in situ xps study of their catalytic properties in ethylene oxidation// Kinet. Catal. – 2011 – V. 52 – P. 855-861

176 Bukhtiyarov, A.V., Nartova, A.V., Kvon, R.I. Identification of nitrogen-containing species obtained by nitric oxide adsorption on the surface of model gold catalysts // Kinet. Catal. – 2011 – V. 52 – P. 756-760