

УДК 541.128: 542.943: 54.057

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ОКСИГИДРООКСИДЕ АЛЮМИНИЯ – ПРЕКУРСОР MnO_x-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ – НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ C₁-C₃ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галанов Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна,

канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Грязнова Елена Николаевна,

инженер-исследователь лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: t_elena@mail2000.ru

Шиян Людмила Николаевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiy@rambler.ru

Изучение влияния количества марганца (II) в прекурсор катализаторов состава MnO_x/Al₂O₃ для реакции глубокого окисления углеводородов является перспективным для технологий катализаторов.

Цель работы: исследование влияния количества Mn (II) в нановолокнистом оксигидрооксиде алюминия – прекурсор MnO_x-Al₂O₃ катализаторов на фазовый состав и закономерности в реакции глубокого окисления C₁-C₃ – алканов.

Методы исследования: хроматография, рентгенофазовый анализ.

Результаты: Синтезирован нановолокнистый оксигидроксид алюминия (Al(OH)₃), модифицированный различными количествами ионов марганца (II), который является прекурсором катализаторов глубокого окисления метана. Исследовано влияние термической обработки и изменение фазового состава оксигидроксида алюминия, модифицированного различным количеством ионов марганца (II). Показано, что полноценно катализатор, модифицированный оксигидроксид алюминия, может работать лишь при предварительной термоактивации в атмосфере воздуха при температуре 850 °С. В качестве катализатора глубокого окисления углеводородов более перспективен катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) в прекурсор, несмотря на то, что скорость окисления метана при использовании этого катализатора ниже, чем на катализаторе с содержанием марганца (II) 5,7 мас. %. В отличие от катализатора с содержанием марганца (II) 5,7 мас. %, где оксид алюминия, входящий в состав носителя катализатора, находится в метастабильной форме (σ-Al₂O₃), катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) содержит в своей структуре термодинамически и термически стабильную фазу α-Al₂O₃, что позволяет стабильно работать данному катализатору во всем температурном диапазоне реакции окисления C₁-C₃ углеводородов.

Ключевые слова:

Марганецсодержащие катализаторы, нановолокнистый оксигидроксид алюминия, глубокое окисление углеводородов

Глубокое каталитическое окисления углеводородов, в первую очередь природных или попутных нефтяных газов, имеет явные преимущества перед факельным сжиганием, что связано с более низкой температурой сжигания по сравнению с факельным и, соответственно, более высоким КПД теплоустановок, возможностью дожигания бедных газо-воздушных смесей, со значительным снижением эмиссии продуктов неполного окисления и оксидов азота, загрязняющих атмосферу [1–3]. Наиболее распространенными катализаторами глубокого окисления углеводородов являются катализаторы, содержащие благородные металлы [1–4], проявляющие высокую активность при низ-

ких температурах. Катализаторы, содержащие благородные металлы, имеют ряд недостатков [3, 5], например, высокую стоимость, отравление активного металла сернистыми соединениями, спекание активной фазы. В качестве возможных альтернативных катализаторов окисления углеводородов исследуются катализаторы, содержащие активную фазу в виде оксидов переходных металлов: никеля, меди, хрома, кобальта, марганца, нанесенных на термостойкие оксиды: олова, циркония или алюминия [1, 3, 5–9]. В качестве носителя активной фазы часто используется чистый или промотированный оксид алюминия с нанесенными оксидами марганца для получения термически

стабильных катализаторов сжигания углеводородов [6, 10, 11].

Согласно работам [1–3, 12], тепловая устойчивость реакторов и режимы протекания экзотермической реакции определяются конструкцией реакторов и особенностью проведения процесса: неподвижный или кипящий слой катализатора, стационарный режим или реверс-процесс. Но основными факторами, помимо химического состава реакционных газов, определяющими тепловой эффект реакции окисления, являются свойства катализатора и кинетические закономерности протекания реакции. На сегодняшний момент определены закономерности окисления многих индивидуальных веществ и их смесей [1, 3, 13], показано влияние размерного эффекта активного компонента или способа приготовления катализатора на удельную каталитическую активность [1, 3, 4, 6, 10], также рассматривается влияние природы окисляемого вещества на кинетические закономерности окисления [1, 3, 4, 13]. Недостаточно полно рассмотрено влияние количества активного компонента в катализаторе на закономерности глубокого окисления метана и его высших гомологов.

Цель работы – изучить влияние количества Mn (II) в нановолокнистом оксигидрооксиде алюминия – прекурсором $MnO_x-Al_2O_3$ катализаторов – на фазовый состав и закономерности реакции глубокого окисления C_1-C_3 -алканов.

Материалы и методы исследования

Метод получения нановолокнистого оксигидрооксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [11, 14]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон AlOОН проводили в водном растворе соли сульфата марганца, с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидрооксида алюминия изложена в работах [11, 14] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон AlOОН и модифицирования. Для получения нановолокон AlOОН с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной (0,375 мг/л), а содержание ионов Mn (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л.

Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа, согласно [11, 14]. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_{α} -излучения

($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ : от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора, U-образный кварцевый реактор с внутренним диаметром $4 \cdot 10^{-3}$ м, фракция катализатора $(0,315-0,4) \cdot 10^{-3}$ м. Для активации образцы предварительно прокачивали в атмосфере воздуха при подъеме температуры со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 20 до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при $T=850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа [11]. Дозирование и смешение газов проводилось с использованием формирователя газовых потоков «ФГП Хроматэк-Кристалл». Реагенты: метан, этан, пропан (99,9 об. %), воздух марка А (ТУ 6–21–5–82), азот (ГОСТ 9293–74), состав реакционной смеси (углеводород – 0,5 об. %, O_2 – 13,0 об. %, остальное – N_2), время контакта 0,1 с, $T=300-800 \text{ }^\circ\text{C}$. Окисление природного газа (метан – 92,2 об. %, этан – 3,8 об. %, пропан – 1,9 об. %, остальное – CO_2 и N_2) проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром $10 \cdot 10^{-3}$ м, время контакта 0,4 с, коэффициент избытка кислорода $\alpha=1,1$.

Анализ исходных газов и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии. Было показано, что в ходе реакции глубокого окисления углеводороды окисляются кислородом до CO_2 и H_2O без образования побочных продуктов окисления. Для анализа использовался газовый хроматограф «Кристалл-5000.1» (Россия) с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель – Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуокиси углерода (газ-носитель – He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT $Al_2O_3(KCl)$ для разделения и определения углеводородов C_1-C_5 . Температура термостата колонок $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Эффективную константу скорости реакции первого порядка по углеводороду (C_1C_3) рассчитывали для реактора идеального вытеснения по уравнению:

$$K_{\text{эф}} = \frac{U}{m} \cdot \ln \frac{1}{1-X} \left[\frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{с}} \right],$$

где U – мольный поток при н.у. (моль/с), m – навеска катализатора (г), X – степень превращения углеводорода.

Результаты и их обсуждение

Различное содержание ионов Mn (II) в прекурсорах оказывает значительное влияние на фазовый состав полученных катализаторов. Для образцов № 1–3 (таблица), прекурсор которых – гидроксид алюминия, не содержащих ионов Mn (II) или содержание марганца было низкое, согласно данным РФА, обнаружена только фаза γ -Al₂O₃. Увеличение содержания ионов Mn (II) до 3,2 мас. % в прекурсор (образец № 4, таблица) при прокаливании приводит к образованию двух форм оксида алюминия – γ -Al₂O₃ и ι -Al₂O₃, а также алюмо-марганцевой шпинели. Образец № 5 (таблица) после термического воздействия содержит шпинель MnAl₂O₄ и нестехиометрический по кислороду оксид – σ -Al₂O₃. В случае образца № 6 (таблица) с максимальным содержанием марганца (II), по данным РФА, полученный катализатор состоит из α -Al₂O₃ и оксидов марганца Mn₂O₃ и Mn₃O₄.

Таблица. Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов, эффективные константы окисления углеводородов при T=450 °C, энергии активации реакции окисления C₁–C₃-углеводородов

Table. Phase composition of manganese-containing catalysts, effective constants of hydrocarbon oxidation at T=450 °C, activation energy of C₁–C₃-hydrocarbon oxidation

№ образца Sample	Содержание Mn ²⁺ в прекурсор, мас. % Mn ²⁺ content in precursor wt. %	Фазовый состав Phase composition	Метан Methane		Этан Ethane		Пропан Propane	
			K _{эф} , 10 ⁵ моль/г·с K _{эф} , 10 ⁵ mole/g·s	E _a , кДж/моль E _a , kJ/mole	K _{эф} , 10 ⁵ моль/г·с K _{эф} , 10 ⁵ mole/g·s	E _a , кДж/моль E _a , kJ/mole	K _{эф} , 10 ⁵ моль/г·с K _{эф} , 10 ⁵ mole/g·s	E _a , кДж/моль E _a , kJ/mole
1	0	γ -Al ₂ O ₃	1,4	129,2	0,56	106,5	0,58	91,0
2	0,9	γ -Al ₂ O ₃	1,9	123,6	3,0	104,1	1,18	90,3
3	1,5	γ -Al ₂ O ₃	11,3	112,9	3,1	103,3	1,33	86,0
4	3,2	γ -Al ₂ O ₃ , ι -Al ₂ O ₃ , MnAl ₂ O ₄	31,5	103,2	19,5	102,5	2,5	81,9
5	5,7	σ -Al ₂ O ₃ , MnAl ₂ O ₄	66,4	93,6	32,7	90,9	12,9	80,1
6	10,5	α -Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄	53,2	83,9	41,5	82,5	24,0	79,1

Согласно таблице, для всех марганецсодержащих катализаторов наблюдается рост эффективной константы окисления углеводородов с увеличением молекулярной массы алкана. Согласно работам [1, 3, 15], лимитирующей стадией окисления алканов является отрыв атома водорода по С-Н-связи. Энергии связи водород–углерод составляет для: метана – 411,2, этана – 411,2, пропана – 406,1 (для первичного атома водорода) и 401,9 кДж/моль (для вторичного атома водорода)

[15]. Различия в энергиях диссоциации С-Н-связи углеводородов различного строения приводит к тому, что значения эффективных констант окисления отличаются примерно на порядок, при переходе от метана к этану и от этана к пропану. Для метана и пропана значения констант различаются в среднем на 2 порядка для катализатора с малым содержанием марганца (таблица). Увеличение содержания марганца в катализаторах приводит к росту эффективных констант окисления С₂–С₃ углеводородов. Образец с содержанием марганца (II) в прекурсор 10,5 мас. % при T=450 °C характеризуется максимальными значениями K_{эф} в реакции полного окисления этана и пропана (таблица). При окислении метана также наблюдается рост K_{эф} с увеличением содержания марганца (II) в MnO_x-Al₂O₃ катализаторах. Максимальную каталитическую активность показывает образец с содержанием марганца (II) в прекурсор – 5,7 мас. % (таблица). Согласно [11], конверсия метана на катализаторе с содержанием 5,7 мас. % марганца (II) была выше, чем для образца с содержанием 10,5 мас. % Mn (II) в прекурсор катализатора. Это, вероятно, связано с большей дисперсностью активного компонента и с тем, что оксид алюминия находится в виде нестехиометрического по кислороду оксида – σ -Al₂O₃. Из данных [1, 5, 8] видно, что увеличение содержания кислородных вакансий и повышение подвижности кислорода в решетке носителя способствует увеличению активности катализаторов полного окисления метана.

Расчитанная энергия активации реакции окисления метана снижается с ростом содержания марганца в катализаторах, аналогичная закономерность наблюдается для реакции окисления С₂ и С₃ алканов (таблица). При этом с уменьшением энергии С-Н-связи в ряду метан–этан–пропан увеличивается значение эффективной константы окисления углеводорода и наблюдается снижение энергии активации реакции в ряду метан–этан–пропан (таблица), что характерно для всех катализаторов. Для образцов катализаторов с высоким содержанием марганца (II) (образцы № 5 и 6, таблица) значения энергии активации реакций окисления С₁–С₃ углеводородов отличаются незначительно, особенно для катализатора, содержащего 10,5 мас. % Mn (II) в прекурсор (таблица, образец № 6). В этом случае превалирующее влияние оказывают диффузионные ограничения реакции, отмеченные в работах [1, 3, 15, 16].

В работе [10] обсуждалось, что высокотемпературные катализаторы MnO_x/Al₂O₃ по ряду показателей не уступают катализаторам на основе благородных металлов. Рассчитанные в работе [4] эффективные константы скорости окисления метана на катализаторе 0,8 % Pt/Al₂O₃ при близких условиях (0,5 об. % CH₄ в воздухе) при T=420 °C составили: 3,14·10⁻⁴ моль/г·с (при среднем размере частиц нанесенной Pt 1,3 нм) и 3,6·10⁻⁵ моль/г·с (при размере частиц Pt 3 нм). Для катализаторов с содержанием марганца в прекурсорах 10,5 и 5,7 мас. % эффек-

тивные константы скорости окисления метана при $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ составили: $3,65 \cdot 10^{-5}$ и $4,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г·с, соответственно. Эти значения соответствуют или даже выше активности катализатора 0,8 % Pt/Al₂O₃ (с размером Pt около 3 нм и более), но примерно на порядок ниже активности катализатора (с размерами частиц платины 1,3 нм). Для экзотермических высокотемпературных процессов сжигания углеводородов, изначально высокоактивные платиновые катализаторы с высокодисперсной платиной могут снижать свою активность, как описано в работах [5, 16]. Характеристическая температура Хюттига, выше которой наблюдается поверхностная подвижность атомов в нанесенном металле, соответствует $0,3 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления металла по абсолютной шкале), соответственно, для нанесенной Pt температура Хюттига составляет $\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16], то есть при длительной эксплуатации катализатора выше этой температуры в окислительно-восстановительной среде будет происходить ассоциация наноразмерных частиц платины со снижением активности до уровня катализаторов с размерами частиц платины 3 нм и больше.

При каталитическом окислении природного газа (смеси углеводородов C–C₃) с коэффициентом избытка кислорода $\alpha=1,1$ ($\alpha=1,0$ соответствует стехиометрии для реакции глубокого окисления) на катализаторах № 5 и 6 (таблица) заметное окисление пропана начинается при температуре 250, этана 350–400, а метана 500 °C (рисунок).

Из рисунка видно, что конверсия этана и пропана в случае катализатора с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) при одной и той же температуре выше, чем для катализатора № 5 (таблица). В случае окисления метана наблюдается другая зависимость – во всем интервале температур от 350 до 600 °C конверсия метана на катализаторе 5,7 мас. % Mn (II) выше, чем на образце с содержанием марганца 10,5 мас. % (рисунок, кривые 5 и 6). При температуре реактора 600 °C конверсия метана для катализатора 5,7 мас. % Mn (II) составила 88,1 %, а для 10,5 мас. % Mn (II) – 69,3 % (рисунок, кривые 5 и 6). Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу от изотермического режима протекания реакции к почти адиабатическому (автотермический) – режиму каталитического горения [1, 3], т. е. при окислении реальных природных газов переход в автотермический режим у обоих катализаторов происходит при одина-

ковой температуре, соответственно, эти катализаторы могут эффективно использоваться как катализаторы для тепловых конвекторов.

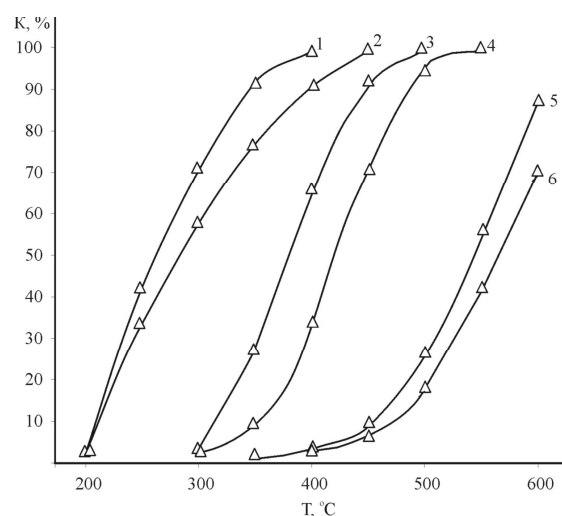


Рисунок. Зависимость конверсии углеводородов (1, 2 – пропан; 3, 4 – этан; 5, 6 – метан) от температуры (катализаторы: 5,7 мас. % Mn (II) – 2, 4, 5; 10,5 мас. % Mn (II) – 1, 3, 6)

Figure. Dependence of hydrocarbon conversion (1, 2 – propane; 3, 4 – ethane; 5, 6 – methane) on temperature (catalysts: 5,7 wt. % Mn (II) – 2, 4, 5; 10,5 wt. % Mn (II) – 1, 3, 6)

Заключение

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, в качестве катализатора глубокого окисления углеводородов более перспективен катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) в прекурсор, несмотря на то, что скорость окисления метана на нем ниже, чем на катализаторе с содержанием Mn (II) 5,7 мас. %. В отличие от катализатора с содержанием Mn (II) 5,7 мас. %, где оксид алюминия находится в метастабильной форме ($\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$), катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) содержит в своей структуре термодинамически и термически стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что немаловажно при проведении высокотемпературного процесса – каталитического сжигания углеводородов [1, 3, 10, 16].

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Утилизация тепла реакции в процессе окисления метана из вентиляционных газов угольных шахт / Н.А. Чумакова, О.П. Кленов, Д.А. Степанов и др. // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 45–50.
3. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
4. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the

- Paraffin / A.M. Gololobov, I.E. Bekk, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskii, A.B. Ayupov, N.S. Telegina, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev // Kinetics and Catalysis. – 2009. – V. 50. – № 6. – P. 830–836.
5. NiO and ZrO₂-based catalysts in the reaction of complete methane oxidation / T.P. Otroshchenko, A.O. Turakulova, V.A. Voblikova et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 11. – P. 1804–1808.
6. Kantserova M.R., Orlik S.N. Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation // Kinetics and catalysis. – 2007. – V. 48. – № 3. – P. 414–429.

7. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons / S.I. Galanov, I.N. Mutas, L.N. Kurina, V.N. Popov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75. – № 10. – P. 1643–1645.
8. MnO_x/ZrO_2 catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane / D. Dobber, D. Kiebling, W. Schmitz et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – V. 52. – P. 135–143.
9. Synthesis of Nickel-Copper-Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition / E.N. Vinogradova, V.N. Dulnev, V.N. Efremov., E.Z. Golosman // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 1. – P. 84–91.
10. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al_2O_3 для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.
11. Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II), – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 88–93.
12. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. – Новосибирск: Наука, 1987. – 227 с.
13. Nowicki B., Hetper J., Wietrzynska-Lalak Z. Thermostable manganese catalysts for deep oxidation of organic compounds in industrial waste gases // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 2. – P. 323–333.
14. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
15. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. ? 640 с.
16. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М: Мир, 1984. – 520 с.

Поступила 20.08.2014 г.

UDC 541.128: 542.943: 54.057

THE INFLUENCE OF MANGANESE AMOUNT IN ALUMINUM OXYHYDROXIDE – PRECURSOR OF $MnO_x-Al_2O_3$ CATALYSTS – ON CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION OF C_1-C_3 OF HYDROCARBONS

Sergey I. Galanov,

Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova,

Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Elena N. Gryaznova,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: t_elena@mail2000.ru

Lyudmila N. Shiyan,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: lshiyan@rambler.ru

The study of influence of manganese (II) amount in a precursor of MnO_x/Al_2O_3 catalysts for hydrocarbon deep oxidation is perspective for technologies of catalysts.

The main aim of the study is to investigate the influence of Mn (II) amount in nanofibrous aluminum oxyhydroxide – a precursor of MnO_x/Al_2O_3 catalysts – on phase structure and regularities in deep oxidation of C_1-C_3 -alkanes.

The methods used in the study: chromatography, X-ray analysis.

The results: The authors have synthesized nanofibrous aluminum oxyhydroxide (AlOOH), modified with different amounts of manganese ions (II), which is the precursor for methane deep oxidation catalysts. It was shown that the modified catalyst as full aluminum oxyhydroxide can work only in preliminary thermal activation at 850 °C. The paper demonstrates that the catalysts with 10,5 mas. % Mn (II) is more perspective as the catalyst of hydrocarbon deep oxidation in spite of the fact that methane oxidation speed on it is lower, than on the catalyst with 5,7 mas. % Mn (II). In comparison with the catalyst with 5,7 mas. % Mn (II) where aluminum oxide is in metastable form ($\sigma-Al_2O_3$) the catalyst with 10,5 mas. % Mn (II) contains in the structure thermodynamically and thermally stable phase $\alpha-Al_2O_3$, that allows this catalyst to work over the entire temperature range of C_1-C_3 hydrocarbon oxidation.

Key words:

Manganese-containing catalysts, nanofibres of aluminum oxyhydroxide, deep oxidation of hydrocarbons.

The research was carried out on subject 7.1326.2014.

REFERENCES

- Krylov O.V. *Geterogenny kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004. 679 p.
- Chumakova N.A., Klenov O.P., Stepanov D.A. Utilizatsiya tepla reatsii v protsesse okisleniya metana iz ventilyatsionnykh gazov ugolnykh shaht [Heat utilization in methane oxidation from ventilation gases of coal mines]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2004, pp. 45–50.
- Alkhozov T.G., Margolis L.Ya. *Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshchestv* [Deep catalytic oxidation of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 192 p.
- Gololobov A.M., Bekk I.E., Bragina G.O., Zaikovskii V.I., Ayupov A.B., Telegina N.S., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the Paraffin. *Kinetics and Catalysis*, 2009, vol. 50, no. 6, pp. 830–836.
- Otroshchenko T.P., Turakulova A.O., Voblikova V.A. NiO and ZrO₂-based catalysts in the reaction of complete methane oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 11, pp. 1804–1808.
- Kantserova M.R., Orlik S.N. Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation. *Kinetics and catalysis*, 2007, vol. 48, no. 3, pp. 414–429.
- Galanov S.I., Mutas I.N., Kurina L.N., Popov V.N. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 10, pp. 1643–1645.
- Dobber D., Kiebling D., Schmitz W. MnOx/ZrO₂ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, vol. 52, pp. 135–143.
- Vinogradova E.N., Dulnev V.N., Efremov V.N., Golosman E.Z. Synthesis of Nickel-Copper-Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 1, pp. 84–91.
- Tsyrunnikov P.G. Effekt termoaktivatsii v kataliticheskikh sistemakh MnO_x/Al₂O₃ dlya protsessov glubokogo okisleniya uglevodorodov [Thermal activation effect in catalytic systems MnO_x/Al₂O₃ for hydrocarbon deep oxidation]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 133–139.
- Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N., Shiyan L.N. Nanovoloknistye oksidiroksidy alyuminiya, modifitsirovannye ionami margantsa (II), – prekursorsy marganetssoederzhashchikh katalizatorov glubokogo okisleniya metana [Nanofibrous aluminum oxyhydroxide modified with manganese ions (II) – precursors of manganese-containing catalysts of methane deep oxidation]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 88–93.
- Matros Yu.Sh. *Kataliticheskie protsessy v nestatsionarnykh usloviyakh* [Catalytic processes in unsteady conditions]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. 227 p.
- Nowicki B., Hetper J., Wietrzynska-Lalak Z. Thermostable manganese catalysts for deep oxidation of organic compounds in industrial waste gases. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, vol. 75, no. 2, pp. 323–333.
- Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. Vliyaniye protsessa modifitsirovaniya na svoystva nanovolokon oksidiroksida alyuminiya [Modification influence on AlOOH nanofiber properties]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 3, pp. 389–395.
- Arutyunov V.S. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gaza* [Oxidative conversion of natural gas]. Moscow, Krasand Publ., 2011. 640 p.
- Setterfield Ch. *Prakticheskiy kurs geterogennogo kataliza* [Practical course of heterogeneous catalysis]. Moscow, Mir Publ., 1984, 520 p.

Received: 20 August 2014.