

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Кинетический гистерезис в процессе окисления метана на нанесенных платиновых катализаторах: влияние носителя»

*Пахаруков Илья Юрьевич  
Пахарукова Вера Павловна  
Шутилов Алексей Александрович*

#### *Введение*

Явление гистерезиса, т. е. зависимости свойств функционирующей каталитической системы не только от внешних параметров, но и от предыстории данного состояния системы распространено в гетерогенном катализе и обычно связывается с нелинейностью механизма каталитического процесса. Выявление причин появления таких гистерезисов является эффективным инструментом в исследовании механизма протекания процесса.

Ранее было впервые показано [1, 2, 3], что существует концентрационный гистерезис в реакции низкотемпературного окисления метана на катализаторе Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было обнаружено, что возможны два стабильных стационарных состояния каталитической системы – с низкой и высокой каталитической активностью, реализующиеся при одних и тех же внешних условиях в зависимости от направления изменения обогащенности смеси метан:кислород. Природа возникновения данного явления на данный момент изучена недостаточно. С фундаментальной точки зрения изучение данного явления открывает новые возможности для получения информации о деталях механизма протекания реакции. Прикладной интерес определяется потенциалом использования явления гистерезиса для управления активностью и селективностью процесса окисления метана. Так, например, только за счет реализации данного явления возможно повышение степени превращения метана с 15% до 85-95%.

Варьирование материала носителя предоставляет дополнительные возможности для выяснения причин возникновения гистерезиса. Так, например, диоксид циркония, часто используемый в качестве материала носителя, характеризуется полиморфизмом: существуют стабильные и метастабильные фазы ZrO<sub>2</sub> (моноклинная, тетрагональная, кубическая). Выбор модификации ZrO<sub>2</sub>, как правило, существенно влияет на состояние активного компонента и позволяет изменять функциональные свойства катализаторов на его основе.

#### *Цель работы*

Изучение роли носителя в нанесенных платиновых катализаторах при реализации кинетического гистерезиса.

### *Основные задачи*

- Изучение явления кинетического гистерезиса в реакции окисления метана на серии нанесенных платиновых катализаторах.
- Диагностика структурной организации нанесенных платиновых катализаторов. Изучение влияния фазового состава носителя  $ZrO_2$  на структуру и состояние нанесенной платины.
- Установление влияния носителя на параметры каталитического гистерезиса.

### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

- Обзор научной литературы по заявленной теме.
- Приготовление серии носителей  $ZrO_2$  с разным фазовым составом. Синтез нанесенных платиновых катализаторов.
- Систематические исследования физико-химических характеристик материалов носителей и нанесенных платиновых катализаторов методами рентгеновской дифракции, радиального распределения электронной плотности, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и т.д.
- Экспериментальная проверка возможности регулирования активности и селективности нанесенных платиновых катализаторов в процессе окисления метана за счет реализации кинетического гистерезиса.

### *Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

Ранее проведенные каталитические испытания в проточно-циркуляционном режиме позволили нам обнаружить концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на катализаторе  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . Используя данный гистерезис, можно улучшить активность катализатора с уровня конверсии ~15% до ~95%. У авторов накоплен большой опыт исследования данного явления. Результаты работ вошли в кандидатскую диссертацию, научные статьи, тезисы докладов международных и российских конференций, патент и были поддержаны двумя грантами. Каталитические эксперименты по данной работе будут проведены на современной проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении.

Работы по синтезу необходимых носителей и катализаторов уже начаты. Приготовлен катализатор 1 вес.%Pt/( $CeO_2-ZrO_2$ ), представляющий собой нанокристаллическую систему, состоящую из некогерентно сросшихся между собой кристаллитов  $ZrO_2$  тетрагональной структуры (94%), модифицированных оксидом церия, размером около 8 нм. Также приготовлен платиновый катализатор на основе носителя, представляющего смесь

тетрагональной (35%) и моноклинной (65%) фаз  $\text{ZrO}_2$ . Кроме того, подготовлены образцы катализаторов, в которых платина нанесена на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ .

У коллектива накоплен опыт в исследовании нанокристаллических материалов, в том числе и на основе диоксида циркония. Были получены важные для целенаправленного приготовления носителей катализаторов результаты по влиянию дисперсности, способа синтеза и модифицирующих добавок на структуру оксидов  $\text{ZrO}_2$ . Особенности структуры охарактеризованы на всех уровнях: на атомном, на уровне кристаллитов и на уровне устройства вторичных частиц, когда может проявляться наноструктурирование [4, 5]. Так, например, выявлены различия в формировании частиц оксида меди на поверхности различных фаз  $\text{ZrO}_2$  важные для понимания различной активности  $\text{Cu/ZrO}_2$  катализаторов в серии каталитических процессов [5, 6, 7, 8, 9].

В проекте будет использовано современное оборудование: рентгеновский дифрактометр D8 Bruker Advance, станции для прецизионных дифракционных исследований Центре синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ.

#### *Использованная литература*

- 
- <sup>1</sup> Пахаруков И.Ю. // Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Из-во. ИК СО РАН, Новосибирск, 2009.
  - <sup>2</sup> Пахаруков И. Ю., Бекк И. Э., Матросова М. М., Бухтияров В. И., Пармон В. Н. // Доклады академии наук, 2011, том 439, № 2, -С. 211–214.
  - <sup>3</sup> Ilya Yu. Pakharukov, Alexander Yu. Stakheev, Irina E. Beck, Yan V. Zubavichus, Vadim Yu. Murzin, Valentin N. Parmon, Valerii I. Bukhtiyarov. ACS Catal. 2015, 5, -P.2795–2804.
  - <sup>4</sup> V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, D.A. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, F.V. Tuzikov, G.R. Kosmambetova, P. E. Strizhak // J. Phys. Chem.C, 2012, V. 116, № 17, -P. 9762–9768
  - <sup>5</sup> Э.М. Мороз, В.П. Пахарукова // LAP Lambert Academic Publishing, 2014.
  - <sup>6</sup> V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, T.V. Larina, A.I. Boronin, L.Yu. Dolgikh, P.E. Strizhak // J. Phys. Chem. C. -2009. -V.113. -№51. -P.21368–21375.
  - <sup>7</sup> V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, G.R. Kosmambetova, P.E. Strizhak // Applied catalysis A: Gen. -2009. -V.365. -P.159-164.
  - <sup>8</sup> А.В. Гуральский, В.П. Пахарукова, Г.Р. Космамбетова, П.Е. Стрижак, Э.М. Мороз, В.И. Гриценко // Теоретическая и экспериментальная химия. -2009. -№2. -С.115-120.
  - <sup>9</sup> G.R. Kosmambetova, E.M. Moroz, A.V. Gural'sky, V.P. Pakharukova, A.I. Boronin, T.S. Ivashchenko, V.I. Gritsenko, P.E.Strizhak//International Journal of Hydrogen Energy 2011, 36, - P.1271-1275.