

УДК 544.478.01; 544.478.1
DOI 10.17223/24135542/10/4

С.А. Яшник, А.А. Гаврилова, Т.А. Суровцова, Н.В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Влияние условий преобработки марганецсодержащего катализатора на его окислительно-восстановительные свойства

Окислительные свойства пропиточных катализаторов на основе MnO_x , нанесенных совместно с глицином на керамические блоки из оксида алюминия и кремния, были исследованы методом термoprogramмируемого восстановления водородом. Установлено, что окислительно-восстановительные свойства указанного катализатора существенным образом зависят от условий преобработки.

Ключевые слова: марганецсодержащий катализатор; катализаторы глубокого окисления; оксид марганца; MnO_x ; ТПВ- H_2 .

Введение

Оксиды марганца давно применяются в качестве активного компонента катализаторов глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода [1–8]. Это связано с высоким потенциалом окислительной способности оксидов марганца со степенями окисления +4 и +3 [6–8], склонностью MnO_x к термической активации за счет образования дефектной шпинели Mn_3O_4 [1, 2], синергетическим эффектом в окислительной активности при добавлении MnO_x к благородным металлам [9, 10, 12]. Кроме того, предшественники, используемые для нанесения MnO_x , имеют низкую себестоимость по сравнению с высокоактивными катализаторами на основе благородных металлов [9–12].

Для приготовления катализаторов, содержащих MnO_x , практический интерес представляет нетрадиционный метод синтеза «сжигание в растворе» (solution combustion synthesis). Этот метод был впервые предложен J.J. Kingsley и K.C. Patil [13]. Принцип нанесения и закрепления активного компонента заключается в смешении насыщенных растворов солей каталитически активных переходных металлов и подходящего органического топлива (мочевина, карбогидразид, гидразид малеиновой кислоты и др.) как восстанавливающего агента. Окислительно-восстановительная смесь поджигается и сгорает в результате самораспространяющейся реакции горения. В момент образования кратковременной тепловой волны, как правило, формируются нанокристаллические оксидные частицы [14–20], которые можно закрепить на поверхности и в порах керамических носителей.

Диспергирование нанокристаллических частиц по керамической матрице предотвращает их спекание при последующих термических обработках. Пример диспергирования наночастиц на пористом носителе с помощью solution combustion синтеза рассмотрен в работе [19], в которой получен катализатор с удельной поверхностью, почти в 2 раза превышающей поверхность носителя. Перспективы метода самораспространяющегося синтеза продемонстрированы и для приготовления катализаторов на носителях блочного типа [21–23]. Нами были изучены оксидные катализаторы на стеклотканях (один из видов непористых структурированных носителей), в которых активные центры были сформированы методом синтеза «сжигание в растворе» [24, 25]. Данный метод приготовления обеспечивал однородное распределение активных компонентов в приповерхностном слое стеклоткани в виде частиц со структурой шпинелей Co_3O_4 и $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Co}_2\text{O}_4$ или NiO , имеющих размер 10–20 нм и прочно связанных с носителем. Каталитические системы показали высокую активность и стабильную работу в реакциях окисления углеводородов, CO и углекислотного риформинга метана.

При сгорании восстанавливающего агента в синтезе «сжигание в растворе» возможна реализация условий, при которых оксиды переходных металлов, включая MnO_x , могут частично или полностью восстанавливаться. Как известно, окислительно-восстановительные свойства каталитически активного компонента оказывают значимое влияние на активность и стабильность каталитической системы в целом в реакциях глубокого окисления углеводородов. Не исключено также, что наночастицы MnO_x могут подвергаться различным окислительно-восстановительным превращениям в присутствии и при отсутствии кислорода в реакционной среде. Например, при близких температурах обработки (550–650)°C в инертной атмосфере аргона карбонат марганца превращается в MnO , в воздушной атмосфере – в Mn_2O_3 [26], причем MnO уже при 400°C окисляется до Mn_3O_4 , но имеет низкую поверхность [26]. Однако систематическая информация о состоянии нанесенных оксидов MnO_x отсутствует в литературе.

Цель данной работы – изучение закономерностей формирования окислительно-восстановительных свойств катализаторов на основе оксидов марганца, нанесенных методом совместной пропитки с глицином на керамический блочный носитель с низкой удельной поверхностью, путем предварительной обработки в инертных и окислительных средах при температурах 200 и 450°C. Температуры обработки выбраны с учетом температурного интервала, в котором проявляется каталитическая активность систем на основе MnO_x в реакциях окисления углеводородов [1, 2, 5, 10]. Термопрограммируемое восстановление водородом позволило нам также сделать предположение о составе каталитически активных фаз в катализаторе на основе пористой алюмосиликатной матрицы, содержащем MnO_x , поскольку их невозможно было идентифицировать методом рентгенофазового анализа в силу высокой дисперсности и низкой концентрации MnO_x в катализаторе.

Экспериментальная часть

В качестве носителя использовали керамический блок сотовой структуры из алюмосиликатной керамики с удельной поверхностью $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и влагоемкостью $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, из которого готовили фракцию размером $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$.

Синтез катализатора проводили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором азотнокислой соли $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ с добавлением глицина (мольное соотношение $\text{Mn}/\text{глицин} = 1/0,7$) с последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при температуре 450°C в воздушной атмосфере. Содержание MnO_x составляло $3,5 \text{ мас. \%}$ в расчете на MnO_2 . Удельная поверхность катализатора практически не отличалась от таковой, измеренной для носителя $13,5 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор был близок к объему пор носителя и составлял около $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$. Фазовый состав катализатора был идентичен составу носителя, состоящего, по данным РФА, из $\alpha\text{-SiO}_2$ (кварц) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

Эксперименты по термoproграммируемому восстановлению водорода (ТПВ-H_2) осуществляли на установке, оборудованной проточным реактором и детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в интервале температур от 25 до 950°C , со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, пропуская смесь $10\% \text{ H}_2$ в Ar со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ через навеску образца. Масса навески составляла 100 мг , размер частиц $250\text{--}500 \text{ мкм}$, для снятия экзотермических эффектов образец смешивали со 100 мг кварца с аналогичным размером частиц. Воду, образующуюся в ходе восстановления, удаляли из газовой смеси вымораживанием в ловушке при температуре -70°C . Количество поглощенного водорода калибровали относительно водорода, потребляемого на восстановление оксида меди при аналогичных условиях, предполагая, что CuO восстанавливается полностью в одну стадию.

Перед проведением ТПВ-H_2 эксперимента образец подвергали предварительной обработке в потоке различных сред: 1) аргона; 2) смеси кислорода (10 об. \%) в аргоне; 3) кислорода. Газовый поток продували через слой катализатора со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ при температуре 200°C или 450°C в течение 1 ч . После предварительной обработки образец охлаждали в той же среде до комнатной температуры, отдували аргонem при комнатной температуре и проводили ТПВ-H_2 эксперимент.

Для каждого эксперимента путем интегрирования рассчитывали количество поглощенного образцом водорода и находили мольное соотношение поглощенного водорода к содержанию Mn , определяемому рентгено-спектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL ADVANT^X . Учитывая литературную информацию о температурных интервалах восстановления различных оксидов марганца [10–12, 26–28], кривые ТПВ-H_2 разлагали на отдельные гауссовы компоненты с помощью программы Origin и определяли долю отдельных состояний марганца в катализаторе.

Результаты и их обсуждение

В литературе детально обсуждаются окислительно-восстановительные свойства четырех оксидов марганца: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и MnO . Как для массивных [26–28], так и для нанесенных на пористые матрицы оксидов MnO_x [29, 30] доказанным считается, что восстановление низших оксидов марганца со степенями окисления (IV, III) протекает стадийно с формированием в качестве промежуточного и конечного продуктов восстановления Mn_3O_4 и MnO соответственно. Анализ литературных данных показывает, что температурные интервалы восстановления MnO_2 и Mn_2O_3 водородом перекрываются, причем температура восстановления оксида марганца зависит как от природы предшественника, взятого для получения MnO_x , так и от температуры его прокаливания. Отметим, что температуры восстановления нанесенных MnO_x несколько отличаются от восстановления массивных оксидов, хотя и близки к ним. Например, массивный оксид MnO_2 , полученный разложением карбоната марганца при 400°C на воздухе, восстанавливается стадийно с двумя основными пиками поглощения водорода при 250–260 и 360 °C и соотношением поглощенного водорода в них 2 : 1 [26], что коррелирует со стехиометрией восстановления MnO_2 до Mn_3O_4 , а затем до MnO . Восстановление MnO_2 , полученного разложением нитрата марганца в аналогичных условиях, протекает труднее, в частности температура второго пика поглощения водорода составляет около 440°C.

Массивный оксид Mn_2O_3 , полученный из карбоната марганца прокаливанием на воздухе при 550°C, восстанавливается в две стадии при 230 и 400°C [26], а Mn_2O_3 из ацетата марганца (400°C) – при температурах 305 и 420°C [Там же]. Более высокие температуры восстановления (360 и 450°C) характерны для Mn_2O_3 , полученного прокаливанием гидроксида марганца при 750°C [27]. Эта тенденция усиливается при повышении температуры синтеза Mn_2O_3 до 1 050°C: пики на ТПВ- H_2 кривой перестают разрешаться (445 и 500°C), но общее поглощение водорода, отнесенное к количеству Mn в образце (H_2/Mn), составляло 0,54 и указывало на восстановление $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ до MnO [Там же]. Во всех случаях соотношение между водородом, поглощенным в первую и во вторую стадию восстановления Mn_2O_3 , составляет около 1 : 2, что соответствует стехиометрии восстановления Mn_2O_3 до Mn_3O_4 и далее до MnO .

Окристаллизованный Mn_3O_4 , полученный разложением карбоната марганца в аргоне при 650°C и затем в кислороде при 400°C, восстанавливается в одну стадию при температуре (460–470)°C [26], т.е. при температуре, превышающей температуру восстановления Mn_3O_4 , формирующегося в ходе поэтапного восстановления MnO_2 и Mn_2O_3 .

Таким образом, для идентификации оксидов марганца необходимо использовать не только наблюдаемые температурные интервалы восстановления образцов, но и мольное соотношение поглощенного водорода к количеству марганца в образце и соотношение количеств водорода, поглощенных в отдельных температурных интервалах. Такой принцип был ис-

пользован ранее в работе F. Kapteijn [29] для характеристики частиц MnO_2 и Mn_2O_3 размером 2–4 нм, формирующихся в ходе прокаливания при 500°C в окислительной среде из нитрата или ацетата марганца, нанесенных на оксид алюминия. Образцы из азотнокислой соли марганца имели два узких пика поглощения водорода на кривых ТПВ- H_2 при $(305\text{--}325)^\circ\text{C}$ и $(385\text{--}410)^\circ\text{C}$ с явным преобладанием площади первого пика, а их положение практически не зависело от содержания Mn в образце (1–6 мас. %). Увеличение температуры прокаливания приводило к смещению температуры первого пика в область больших температур и уширению пиков, а преобладающим становился второй пик. Наблюдаемые закономерности авторы [29] связали с укрупнением частиц MnO_x и увеличением доли Mn_2O_3 соответственно. Мы попробовали использовать описанный подход для изучения фазового состава катализатора, содержащего MnO_x , на основе алюмосиликатного носителя.

На рис. 1 приведены кривые поглощения водорода содержащим MnO_x катализатором, подвергнутым предварительной обработке в различных условиях при варьировании как состава газовой смеси, так и температуры.

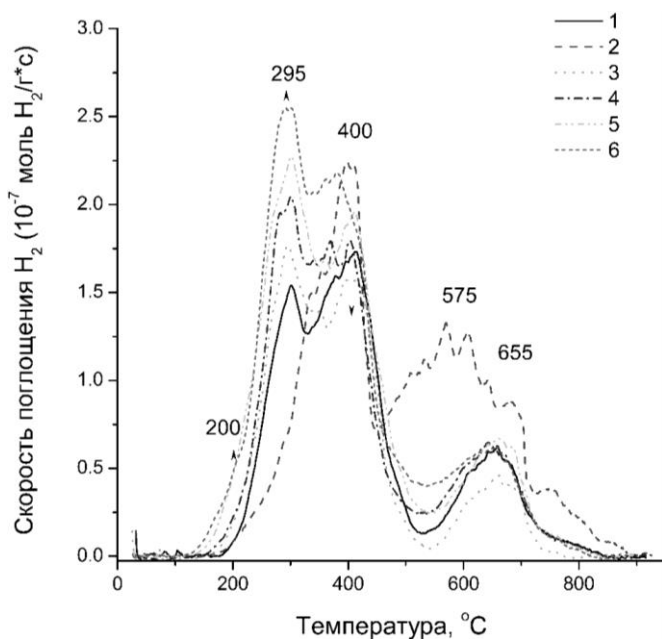


Рис. 1. Влияние условий предобработки на ТПВ- H_2 профиль нанесенного катализатора, содержащего MnO_x : 1 — Ar / 200°C / 1 ч; 2 — Ar / 450°C / 1 ч; 3 — 10% O_2 + Ar / 200°C / 1 ч; 4 — 10% O_2 + Ar / 450°C / 1 ч; 5 — O_2 / 200°C / 1 ч; 6 — O_2 / 450°C / 1 ч. Содержание MnO_2 — 3,5 мас. %

При всех изученных условиях предварительной обработки на кривых ТПВ- H_2 наблюдается заметное поглощение водорода ($5,65 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{H}_2/\text{г}$) с выраженным максимумом в области температур $(655\text{--}665)^\circ\text{C}$. Поскольку это поглощение наблюдается и на кривой ТПВ- H_2 алюмосиликатного но-

сителя, то мы связали его с восстановлением катионов Fe(II, III), входящих в состав алюмосиликатной матрицы в виде высокодисперсных частиц оксидов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ или в виде модифицирующих катионов в решетке оксидов кремния и алюминия.

Анализ данных ТПВ- H_2 для катализатора, содержащего MnO_x , показывает, что состав оксидных соединений марганца зависит от условий предварительной обработки. Интенсивность поглощения водорода оксидами MnO_x , восстанавливающимися при температурах 200 и (295–300)°C, растет как при понижении температуры предварительной обработки от 450 до 200°C, так и при смене состава среды от инертной (Ar) на окислительную. Так, после предварительной обработки в аргоне при 200°C профиль ТПВ- H_2 катализатора в области температур до 550°C имеет два плохо разрешенных пика поглощения водорода при 295 и (350–400)°C, полное поглощение водорода соответствует $\text{H}_2/\text{Mn} = 0,49$. Пик с максимумом при (350–400)°C асимметричен в сторону низких температур, поэтому его можно разложить на пики с максимумами 360 и 410°C (рис. 2, а). В соответствии с литературными данными [26–30], наблюдаемые особенности кривых ТПВ- H_2 указывают, что в составе катализатора весь марганец находится в виде высокодисперсных частиц Mn_2O_3 и Mn_3O_4 различной дисперсности. Частицы Mn_2O_3 восстанавливаются до Mn_3O_4 (295°C) и затем до MnO (400°C). Частицы Mn_3O_4 , присутствующие в катализаторе после синтеза и термической обработки при 200°C / Ar перед ТПВ- H_2 экспериментом, восстанавливаются до MnO при 360°C, при этом их температура восстановления несколько ниже, чем температура восстановления Mn_3O_4 , образующего при стадийном восстановлении Mn_2O_3 .

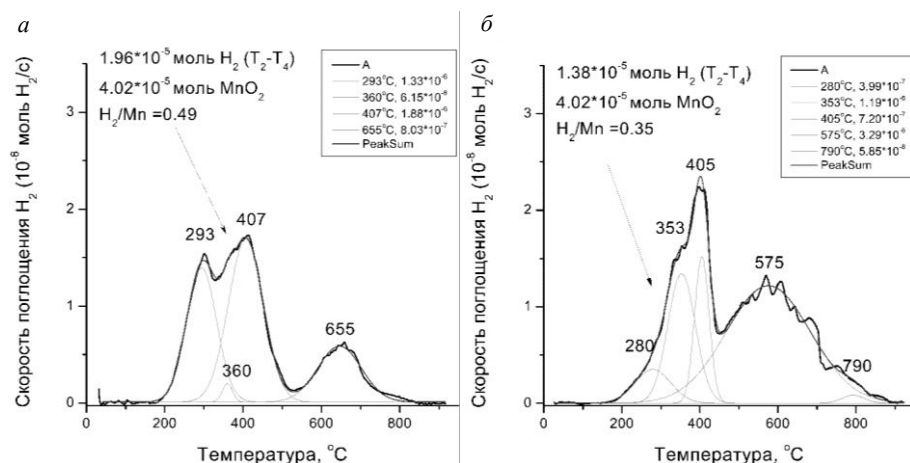


Рис. 2. Разложение ТПВ- H_2 профилей катализатора, содержащего MnO_x , на отдельные компоненты. Обработка в потоке аргона при 200 (а) и 450°C (б). T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 составляют 200, 280–300, 350–380, 400–410 и 645–665°C, соответственно, и соответствуют восстановлению $\text{MnO}_2\text{--Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--MnO}$, катионов Fe^{3+} в носителе

При повышении температуры предварительной обработки в аргоне до 450°C наблюдаются снижение интенсивности поглощения водорода в области пика с максимумом 295°C и его смещение в область 280°C, а также увеличение интенсивности асимметричного пика поглощения водорода с максимумом (350–400)°C (рис. 2, б). Это указывает на снижение доли Mn_2O_3 и увеличение доли Mn_3O_4 в исходном катализаторе. Сопоставление наблюдаемого и теоретического поглощения водорода в указанных температурных интервалах указывает, что концентрации Mn_2O_3 и Mn_3O_4 изменяются практически вдвое при повышении температуры обработки в аргоне (таблица).

Состав и содержание отдельных оксидов марганца в катализаторе, содержащем MnO_x , обнаруживаемых методом ТПВ- H_2

Условия обработки		Температуры максимумов поглощения H_2 , °C	H_2/Mn^*	Отношение площадей пиков при T_2/T_3	Предполагаемые состояния MnO_x и их превращение
Среда	T , °C				
Ar	200	295, 360, 400 655 (носитель)	0,49	1/1,41	60% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) 30% Mn_3O_4 (– MnO)
Ar	450	280, 350, 400 575–655 (широкий)	0,34	1/1,80	35% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) 55% Mn_3O_4 (– MnO) MnO
10% O_2 в Ar	200	200 (плечо), 295, 350, 410 665 (носитель)	0,51	1/0,84	90% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) допированный Mn^{4+} (не более 1%) до 10% Mn_3O_4 (– MnO)
10% O_2 в Ar	450	200 (плечо), 300, 360, 410 665 (носитель)	0,56	1/1,24	85% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) допированный Mn^{4+} (не более 2%) 15% Mn_3O_4 (– MnO)
O_2	200	200 (плечо), 295, 400 655 (носитель)	0,67	1/2,10	22% MnO_2 (– Mn_3O_4 – MnO) 45% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) 10% (Mn_3O_4 – MnO) 25% $Mn^{4+, 3+}$ с сильным взаимодействием (– Mn^{2+})
O_2	450	200 (плечо), 295, 380, 420 655 (носитель)	0,72	1/1,23	20% MnO_2 (– Mn_3O_4 – MnO) 50% Mn_2O_3 (– Mn_3O_4 – MnO) 10% (Mn_3O_4 – MnO) 25% $Mn^{4+, 3+}$ с сильным взаимодействием (– Mn^{2+})

* Без учета вклада носителя (пик при 655°C).

Изменение среды предобработки катализатора с аргона на кислородсодержащую среду приводит к росту интенсивности пика поглощения водорода с максимумом при 300°C, а также к появлению плеча в области температуры 200°C (см. рис. 1, кривые 3–6). Этот эффект наблюдается при обоих использованных нами температурах предобработки катализатора: 200 и 450°C. Плечо в области 200°C на кривых ТПВ- H_2 соответствует первой стадии восстановления MnO_2 до Mn_3O_4 . Доля MnO_2 в катализаторе,

обработанном при 200 и 450°C, одинакова и составляет 20–22% (см. таблицу). Пик поглощения водорода с максимумом при 300°C соответствует восстановлению Mn_2O_3 до Mn_3O_4 . Доля Mn_2O_3 составляет 45–50%. Кроме того, в профиле ТПВ- H_2 катализатора, подвергнутого обработке в кислородсодержащей среде, присутствуют частицы оксида Mn_3O_4 , восстанавливающиеся при (360–380)°C, но их доля снижается втрое (до 10–15%) по сравнению с катализатором, обработанным в инертной среде.

При повышении концентрации кислорода в кислородсодержащей среде (от 10 до 100%) наблюдается повышение интенсивности поглощения водорода в области пика с максимумом 295°C и плеча при 200°C. Это указывает на тенденцию к увеличению доли Mn_2O_3 и MnO_2 в катализаторе, обработанном в средах с большей концентрацией кислорода. В образце, обработанном в кислороде при 200 и 450°C, присутствуют также катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} , входящие в состав соединений с сильным взаимодействием с носителем и восстанавливающиеся при (460–480)°C до Mn^{2+} .

Заключение

На основании проведенного исследования катализатора, содержащего MnO_x , методом ТПВ- H_2 показано влияние условий предварительной обработки образцов на соотношение оксидов $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ в катализаторе и, соответственно, на корректность идентификации указанных фаз в приготовленном катализаторе. При тренировке в аргоне при 450°C реакционноспособный кислород, который может быть активен в реакции окисления бутана, удаляется с образца и активный компонент характеризуется в основном фазой Mn_3O_4 . Предобработка в чистом кислороде способствует формированию наиболее окисленных состояний марганца, что является маловероятным для частично восстановительных условий приготовления катализатора методом *solution combustion synthesis*. Таким образом, наиболее корректными условиями предобработки для характеристики свежеприготовленного MnO_x -содержащего катализатора методом ТПВ- H_2 является предобработка в аргоне при 200°C. Однако в окислительных условиях каталитических испытаний катализатора, содержащего MnO_x , может происходить окисление существующих в исходном катализаторе фаз MnO_x , и именно эти фазы будут давать существенный вклад в активность катализатора в реакциях окисления углеводородов. Эти фазы $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ были идентифицированы в катализаторе после его предварительной обработки в окислительных условиях с содержанием кислорода 10 об. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-43-540747).

Литература

1. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стуken С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинин А.В., Зайковский В.И. Исследование термоактивации алюмо-

- Марганцевых катализаторов полного окисления // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32 (2). С. 439–446.
2. Tsyulnikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Koscheev S.V., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. Phase transformations in the thermoactivated $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic system // *J. Molec. Catal., A*. 2002. V. 179. P. 213–220.
 3. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N., Gumerov A.M. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant // *Catal. Today*. 2009. V. 147. P. S237–S243.
 4. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorskii O.N. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants // *Catal. Today*. 2010. V. 155. P. 35–44.
 5. Yashnik S.A., Ushakov V.V., Leonov N.L., Ismagilov Z.R. High-performance Mn-Al-O catalyst on reticulated foam materials for environmentally friendly catalytic combustion // *Eurasian Chemico-Technological J.* 2015. V. 17. P. 145–158.
 6. Wu Z., Tang N., Xiao L., Liu Y., Wang H. $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation // *J. Colloid. Interface Sci.* 2010. V. 352. P. 143–148.
 7. Pozan G.S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalysts for toluene combustion // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 221–222. P. 124–130.
 8. Augustin M., Fenske D., Bardenhagen I., Westphal A., Knipper M., Plaggenborg T., Kolny-Olesiak J., Parisi J. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence // *Bailstein J. Nanotechnol.* 2015. № 6. P. 47–59.
 9. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor // *Top. Catal.* 2012. V. 55, № 11–13. P. 818–836
 10. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Denisov S.P., Danchenko N.M. Synergetic effect of Pd addition on catalytic behavior of monolithic platinum–manganese–alumina catalysts for diesel vehicle emission control // *Appl. Catal., B*. 2016. V. 185. P. 322–336.
 11. Яшник С.А., Суровцова Т.А., Ищенко А.В., Каичев В.В., Исмагилов З.Р. Структура и свойства Pt-модифицированных Pd-Mn-гексаалюминатных катализаторов высокотемпературного окисления метана // *Кинетика и катализа*. 2016. Т. 57, №4. С. 535–547.
 12. Yashnik S.A., Chesalov Yu.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane // *Appl. Catal., B*. 2017. V. 204. P. 89–106.
 13. Kingsley J.J., Patil K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle $\alpha\text{-Alumina}$ and Related Oxide Materials // *Mater. Lett.* 1988. V. 6. P. 427–432.
 14. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan R., Aruna S.T. *Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications*. London : World Scientific, 2008.
 15. González-Cortés S.L., Xiao T.-C., Green M.L.H. Urea-matrix combustion method: a versatile tool for the preparation of HDS catalysts // *Stud. Sur. Sci. Catal.* 2006. V. 162. P. 817–824.
 16. González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // *Appl. Catal., A: Gen.* 2013. V. 452. P. 117–131.
 17. Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for NaBH_4 hydrolysis // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38, № 15. P. 6377–6380.

18. Reddy L.H., Reddy G.K., Devaiah D., Reddy B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO₂-M_xO_y (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation // *Appl. Catal., A: Gen.* 2012. V. 28. P. 297–305.
19. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials // *Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2007. V. 16, № 1. P. 23–35.
20. Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies // *Appl. Catal., A: Gen.* 2014. V. 472. P. 39–46.
21. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., Шитова Н.Б., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Дроздов В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO₂/Al₂O₃ // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48 (1). С. 171–176.
22. Sharma S., Hegde M.S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ} // *Catal. Lett.* 2006. V. 112. P. 69–75.
23. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N₂O decomposition over perovskite catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 4226–4231.
24. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni / Glass Fiber Catalysts Prepared by “Solution-Combustion” Method // *Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. V. 3 (1). P. 1–9.
25. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // *J. Energy Chemistry.* 2013. V. 22. P. 811–818.
26. Kapteijn F., Smeets L., Andreini A., Molijn J.A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia // *Appl. Catal., B.* 1994. V. 3. P. 173–189.
27. Leith I.R., Howden M.G. Temperature-Programmed Reduction of Mixed Iron-Manganese Oxide Catalysts in Hydrogen and Carbon Monoxide // *Appl. Catal.* 1988. V. 37. P. 75–92.
28. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides // *Catal. Today.* 1999. V. 47. P. 161–167.
29. Kapteijn F., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. Alumina-supported manganese oxide catalysts. I. Characterization: Effect of precursor and loading // *J. Catal.* 1994. V. 150. P. 94–104.
30. Koh D.J., Chung J.S., Kim Y.G., Lee J.S., Nam I.-S., Moon S.H. Structure of Mn-Zr Mixed Oxide Catalysts and Their Catalytic Properties in the CO Hydrogenation Reaction // *J. Catal.* 1992. V. 138. P. 630–639.

Информация об авторах:

Яшник Светлана Анатольевна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: yashnik@catalysis.ru

Гаврилова Анна Алексеевна, инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gavraa@catalysis.ru

Суровцова Татьяна Анатольевна, инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: surtav@mail.ru

Шикина Надежда Васильевна, ведущий инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: shikina@catalysis.ru

Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Surovstova T.A., Shikina N.V.

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

Influence of the conditions of pretreatment of Mn-containing catalyst on its redox properties

Among the oxides of transition metals, manganese oxides are the most promising for developing effective catalysts for the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide. This is due to the high potential of the oxidizing ability of manganese oxides with oxidation states of +4 and +3, the propensity MnOx to thermal activation due to the formation of defective spinel Mn₃O₄, and a synergistic effect in oxidative activity when MnOx is added to noble metals and some oxides of transition metals (Cu, Fe, and etc.).

Often, the redox and catalytic properties of the supported catalysts depend on the preparation mode and the conditions of heat treatment that control both the composition and the defectiveness of the structure of the catalytically active metal and its interaction with the support. For the preparation of modern MnOx-containing catalysts, a nontraditional method of synthesis such as solution combustion synthesis, proposed by for the first time Kingsley and Patil [citation], is of practical interest. The principle of supporting and anchoring the active component consists of mixing saturated solutions of salts of catalytically active metals and organic fuel with reducing properties (for example, urea), depositing them on the supports, and initiating a self-propagating burning reaction.

In this paper, the regularities in the formation of redox properties of MnOx-containing catalysts during thermal treatment in inert and oxidizing media at 200 and 450 °C were studied. The catalyst was prepared by co-impregnation with glycine on a ceramic honeycomb support with a low specific surface. The treatment temperatures were chosen taking into account the temperature range in which the catalytic activity of MnOx-based systems is manifested in hydrocarbon oxidation reactions.

Analysis of the TPR-H₂ data showed that during pretreatment in argon at 450 °C, the reactive oxygen species that can be active in the butane oxidation was removed from the surface sample and the active component was characterized by the Mn₃O₄ phase. Pretreatment in oxygen (100 vol.%) promoted the formation of the most oxidized states of manganese, which is unlikely for the conditions of catalyst preparation by the method of solution combustion synthesis. Based on the results of TPR-H₂, it was concluded that the most correct pretreatment conditions for characterizing the freshly prepared MnOx-containing catalyst is pretreatment in argon at 200 °C. However, under oxidizing conditions of catalytic tests of the MnOx-containing catalyst, oxidation of the MnOx phases existing in the initial catalyst could occur, and these phases make a significant contribution to the activity of the catalyst in hydrocarbon oxidation reactions. These phases of MnO₂/Mn₂O₃ were identified in the catalyst after its preliminary treatment under oxidizing conditions with an oxygen content of 10 vol.%.

References

1. Tsyrlunikov P.G., Salnikov V.S., Drozdov V.A., Stuken S.A., Bubnov A.V., Grigorov E.I., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I. Investigation of thermal activation of aluminum-manganese total oxidation catalysts. *Kinet. Catal.* 1991;32:387–394.

2. Tsyrlunikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Koscheev S.V., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. Phase transformations in the thermoactivated $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic system. *J. Molec. Catal. A*. 2002;179:213–220.
3. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N., Gumerov A.M. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant. *Catal. Today*. 2009;147:S237–S243.
4. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorskii O.N. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants. *Catal. Today*. 2010;155:35–44.
5. Yashnik S.A., Ushakov V.V., Leonov N.L., Ismagilov Z.R. High-performance Mn-Al-O catalyst on reticulated foam materials for environmentally friendly catalytic combustion. *Eurasian Chemico-Technological J.* 2015;17:145–158.
6. Wu Z., Tang N., Xiao L., Liu Y., Wang H. $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation. *J. Colloid. Interface Sci.* 2010;352:143–148.
7. Pozan G.S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalysts for toluene combustion. *J. Hazard. Mater.* 2012;221–222:124–130.
8. Augustin M., Fenske D., Bardenhagen I., Westphal A., Knipper M., Plaggenborg T., Kolny-Olesiak J., Parisi J. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. *Bailstein J. Nanotechnol.* 2015;6:47–59.
9. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor. *Top. Catal.* 2012;55(11-13):818–836.
10. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Denisov S.P., Danchenko N.M. Synergetic effect of Pd addition on catalytic behavior of monolithic platinum–manganese–alumina catalysts for diesel vehicle emission control. *Appl. Catal. B*. 2016;185:322–336.
11. Yashnik S.A., Surovtsova T.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Structure and properties of Pd–Mn hexaaluminate catalysts modified with platinum for the high-temperature oxidation of methane. *Kinetics and Catalysis*. 2016;57(4):528–539.
12. Yashnik S.A., Chesalov Yu.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd–Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane. *Appl. Catal., B*. 2017;204:89–106.
13. Kingsley J.J., Patil K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials. *Mater. Lett.* 1988;6:427–432.
14. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan R., Aruna S.T. Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications. London: World Scientific, 2008.
15. González-Cortés S.L., Xiao T.-C., Green M.L.H. Urea-matrix combustion method: A versatile tool for the preparation of HDS catalysts. *Stud. Sur. Sci. Catal.* 2006;162:817–824.
16. González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Appl. Catal., A: Gen.* 2013;452:117–131.
17. Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for NaBH_4 hydrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013;38(15):6377–6380.
18. Reddy L.H., Reddy G.K., Devaiah D., Reddy B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted $\text{CeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zr, La, Pr and Sm}$) catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal., A: Gen.* 2012;28:297–305.
19. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials. *Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007;16(1):23–35.

20. Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies. *Appl. Catal., A: Gen.* 2014;472:39–46.
21. Zavyalova U.F., Lermontov A.S., Tretyakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Barbashova P.S., Shitova N.B., Drozdov V.A., Tsyrlunikov P.G., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Self-propagating synthesis of Pd-CeO₂/Al₂O₃ automotive monolith catalysts. *Kinetics and Catalysis*. 2007;48(1):162–167.
22. Sharma S., Hegde M.S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ}. *Catal. Lett.* 2006;112:69–75.
23. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N₂O decomposition over perovskite catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:4226–4231.
24. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni / Glass Fiber Catalysts Prepared by “Solution-Combustion” Method. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;3(1):1–9.
25. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides. *J. Energy Chemistry*. 2013;22:811–818.
26. Kapteijn F., Smgoredjo L., Andreini A., Molijn J.A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal., B*. 1994;3:173–189.
27. Leith I.R., Howden M.G. Temperature-Programmed Reduction of Mixed Iron-Manganese Oxide Catalysts in Hydrogen and Carbon Monoxide. *Appl. Catal.* 1988;37:75–92.
28. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catal. Today*. 1999;47:161–167.
29. Kapteijn F., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. Alumina-supported manganese oxide catalysts. I. Characterization: Effect of precursor and loading. *J. Catal.* 1994;150:94–104.
30. Koh D.J., Chung J.S., Kim Y.G., Lee J.S., Nam I.-S., Moon S.H., Structure of Mn-Zr Mixed Oxide Catalysts and Their Catalytic Properties in the CO Hydrogenation Reaction. *J. Catal.* 1992;138:630–639.

Information about the authors:

Yashnik Svetlana A., PhD, Senior Researcher, Laboratory of Environmental Catalysis, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: yashnik@catalysis.ru

Gavrilova Anna A., Engineer, Laboratory of Environmental Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: gavraa@catalysis.ru

Surovstova Tatyana A., Engineer, Laboratory of Environmental Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: surtav@mail.ru