

Т.М. Бойчук, В.Л. Стружко, С.М. Орлик

ВПЛИВ СКЛАДУ ТА КИСЛОТНОСТІ ПОВЕРХНІ Fe-,Co-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТІВ ТА ZrO₂ НА РОЗКЛАД ТА ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (I)

Встановлено зв'язок між складом Fe-, Co-вмісних каталізаторів на основі цеолітів і ZrO₂ та їх активністю в реакціях розкладу оксиду азоту (I), його відновлення та сумісного відновлення N₂O і NO легкими вуглеводнями. Fe-вмісні цеоліти (структури пентасилу і морденіту), які за даними термопрограмованої десорбції аміаку характеризуються поверхневими сильноокислотними центрами, виявляють більшу активність у прямому розкладі закису азоту. Більша ефективність відновлення N₂O C₃-C₄-алканами, порівняно з CO, в тому числі в надлишку кисню (досягнення 90—94 % конверсії N₂O при більш низьких температурах) у присутності Fe-вмісних цеолітних каталізаторів обумовлена активацією вуглеводнів-відновників на сильних кислотних центрах Бренстеда. При сумісному відновленні N₂O та NO C₃-C₄-алканами при 400—450 °C більш високі конверсії N₂O досягаються на Fe-вмісному, а NO — на Co-вмісному каталізаторах цеолітної основи H-ZSM-5, що пов'язано з різними маршрутами активації закису і монооксиду азоту.

Оксиди азоту NO_x та N₂O (закис азоту, оксид азоту (I)) — одні з найнебезпечніших забруднювачів атмосфери, які приводять до утворення кислотних дощів, смогу та разом з іншими газами (CO₂, CH₄, фреони) спричиняють “парниковий ефект”. Особлива увага до процесів перетворення N₂O обумовлена тим, що швидкість його виділення в атмосферу за останнє десятиріччя значно зросла, тому зменшення викидів N₂O є важливою проблемою захисту довкілля [1, 2]. Відомо, що емісія оксидів азоту NO_x в атмосферу складає 30 млн тон на рік, більша частина з них має антропогенне походження. В наш час вміст N₂O в атмосфері складає 0.6 мг/м³, що на 1–2 порядки вище, ніж концентрація NO та NO₂, і постійно зростає на 0.2—0.3 % за рік [3, 4].

Для знешкодження розбавлених викидних нітрозних газів (вміст N₂O менше 1 %), зокрема у виробництві азотної кислоти і процесах горіння твердих палив, перспективними є наступні каталітичні методи: а) розклад N₂O до азоту та кисню; б) відновлення закису азоту монооксидом вуглецю або вуглеводнями, в) селективне каталітичне відновлення (СКВ-процес) — для нітрозних газів, що містять кисень [5]. Незважаючи на те, що для розкладу оксиду азоту (I) запропоновано різноманітні каталітичні системи, на сьогодні відсутні активні і стабільні каталізатори, придатні для практичного застосування. Для знешкодження кисеньвмісних техногенних газових викидів розроблено процеси СКВ NO_x, разом з тим однією з важливих проблем є пошук каталізаторів та з'ясування умов сумісного перетворення

оксидів азоту (I) і (II), зокрема, шляхом селективного відновлення закису і монооксиду азоту вуглеводнями [2, 6]. Отже, підвищення ефективності каталітичного перетворення оксиду азоту (I) є актуальним завданням як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

У даній роботі представлено результати зв'язку між складом каталізаторів цеолітної і цирконійоксидної основи, модифікованих оксидами перехідних металів, зокрема заліза і кобальту, та їх активністю в реакціях прямого розкладу, відновлення оксиду азоту (I), сумісного відновлення N₂O і NO легкими вуглеводнями.

У реакції розкладу оксиду азоту (I) досліджено цілий ряд каталітичних систем, останнім часом значна увага приділяється каталізаторам на основі цеолітів, зокрема ZSM-5. Альтернативою цеолітним каталізаторам є оксидні системи, які застосовуються як носії і каталізатори багатьох процесів і мають ряд переваг порівняно з цеолітами [7]. Серед найактивніших каталізаторів розкладу закису азоту, в тому числі в присутності кисню, виділяються залізо- і кобальтвмісні [8].

Аналіз особливостей будови молекули N₂O (у відповідності до запропонованої абсолютної шкали основності спорідненість до протона закису азоту (576 кДж/моль) співставна зі спорідненістю метану (544 кДж/моль) і CO (593 кДж/моль)) дозволяє розглядати N₂O як основу Бренстеда [9]. У зв'язку з цим характер активації N₂O може залежати від кислотних властивостей поверхні каталізатора. Тому в реакціях перетворення закису азоту нами було вивчено каталізатори з кислот-

ними властивостями поверхні — Н-форми цеолітів різних структурних типів і діоксид цирконію, доповані оксидами перехідних металів (Fe, Co, Cr), Ce, а також родієм.

Дослідження Fe-, Co-вмісних каталізаторів на основі цеолітів та бінарного носія ($ZrO_2 + H-ZSM-5$) методами рентгенофазового аналізу (РФА) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) показало, що зразки ідентифікуються як високодисперсні частинки активної фази, зосереджені на поверхні носіїв (тетрагональна модифікація ZrO_2 , морденіт, пентасил), зокрема у вигляді агрегованих в нанокластери частинок Fe_xO_y (25—30 нм) (рис. 1).

У табл. 1 наведено дані стосовно активності (максимальна конверсія N_2O X_{N_2O} і температура її досягнення) та концентрації кислотних центрів поверхні Fe-вмісних каталізаторів за термодесорб-

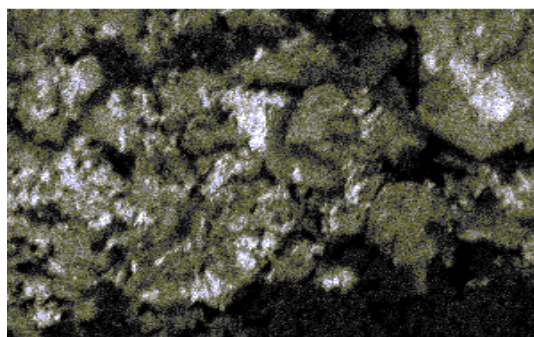


Рис. 1. Електронна мікрофотографія поверхні каталізатора 10 % $Fe_2O_3/H-ZSM-5$, 66820-кратне збільшення.

Т а б л и ц я 1

Активність (1 % N_2O в He, $V=6000$ год⁻¹) і кислотні властивості поверхні залізовмісних каталізаторів за даними ТПД- NH_3

Зразок	X_{N_2O} , % (T , °C)	Кислотність, ммоль $NH_3/г$ (T_{max} , °C)
FeZSM-5 *	90 (530)	$K=0.25$ [$K_1=0.11$ (220), $K_2=0.14$ (440)]
$Fe_2O_3/H-ZSM-5$ **	96 (550)	$K=0.40$ [$K_1=0.20$ (220), $K_2=0.20$ (445)]
$Fe_2O_3/[(ZrO)^{2+} - H-ZSM-5]$	90 (550)	$K=0.41$ [$K_1=0.23$ (230), $K_2=0.18$ (450)]
$Fe_2O_3/[(ZrO)^{2+} - H-M]$	86 (550)	$K=1.00$ [$K_1=0.66$ (240), $K_2=0.34$ (525)]
$Fe_2O_3/[(ZrO)^{2+} - H-Y]$	15 (550)	$K=0.39$ (220)
Fe_2O_3/ZrO_2	47 (570)	$K=0.09$ (200)
$Fe_2O_3/(35\% ZrO_2 + 65\% H-ZSM-5)$	94 (582)	$K=0.35$ [$K_1=0.21$ (220), $K_2=0.14$ (470)]

* Ступінь йонного обміну 93 %; ** нанесені каталізатори містять 10 % Fe_2O_3 (у перерахунку на метал).

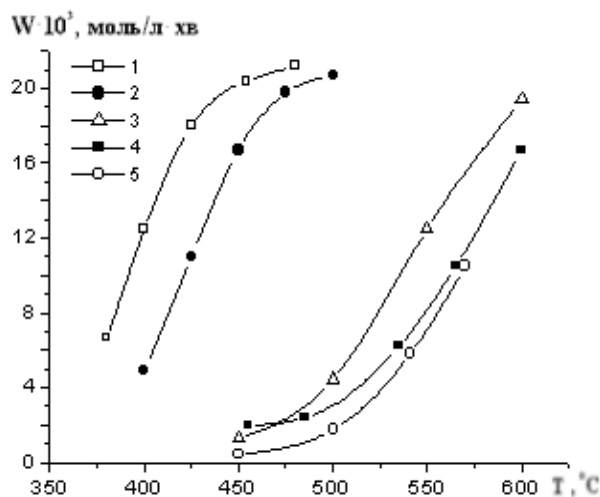


Рис. 2. Залежність швидкості реакції розкладу N_2O від температури на каталізаторах: 0.5 % Rh/10 % CeO_2/ZrO_2 (1), 5 % CoO/ZrO_2 (2), ZrO_2 (3), 10 % CeO_2/ZrO_2 (4), 10 % Fe_2O_3/ZrO_2 (5).

цією аміаку (ТПД- NH_3). Видно, що найбільш активні каталізатори на основі цеолітів характеризуються наявністю на поверхні сильних кислотних центрів (температура десорбції NH_3 вища за 400 °C).

На рис. 2 наведено температурні залежності швидкості реакції розкладу оксиду азоту (I) на цирконійоксидних каталізаторах, модифікованих оксидами перехідних металів (Co, Fe, Rh) та Ce. Сам діоксид цирконію також виявляє досить високу активність: $X_{N_2O} = 87\%$ при 600 °C. Каталізатори, що містять як активну фазу оксиди Fe і Ce, значно поступаються їм в активності. У присутності каталізатора 10 % Cr_2O_3/ZrO_2 у дослід-

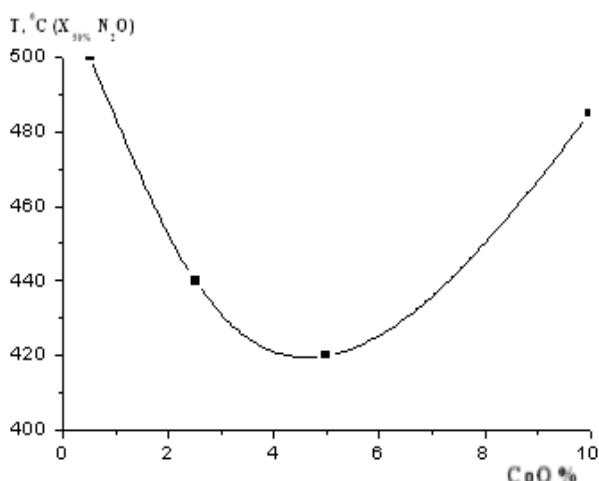
Т а б л и ц я 2

Вплив O_2 , NO , SO_2 на активність Fe- і Со-вмісних каталізаторів у реакції розкладу N_2O ($V=6000 \text{ год}^{-1}$)

Зразок	Конверсія N_2O , % / T , $^{\circ}C$ ($T_{50\%}$) для реакційних сумішей				
	1 % N_2O у He	1 % N_2O + 5 % O_2	1 % N_2O + 0.4 % NO	1 % N_2O + 0.4 % NO + 5 % O_2	1 % N_2O + 0.15 % SO_2
$Fe_2O_3/H-ZSM-5$	90/525 (475)	90/525 (475)	90/410 (370) 58/370 *	90/465 (390)	90/500 (430)
$Fe_2O_3/(35\% ZrO_2 + 65\% H-ZSM-5)$	90/550 (510)	90/550 (510)	90/450 (375) 60/400 *	90/510 (400)	90/505 (455)
$CoO/H-ZSM-5$	90/480 (415)	90/480 (415)	90/500 (420) 60/455 *	90/510 (425)	85/500 (420)
5 % CoO/ZrO_2	90/485 (420)	88/500 (435)	83/500 (440) 53/510 *	—	90/500 (425)

* Конверсія NO , % / T , $^{\circ}C$.

жуваному температурному інтервалі (до $550^{\circ}C$) розклад N_2O не спостерігається. Промотування Се-вмісного зразку на основі діоксиду цирконію родієм значно збільшує його активність щодо прямого розкладу закису азоту (рис. 2). Серед каталізаторів на основі ZrO_2 вищу активність виявили кобальтвмісні зразки, причому активність залежить від кількості введеного оксиду кобальту, про що свідчить екстремальна залежність температури досягнення 50 %-ї конверсії закису азоту ($T_{50\%}$) від кількості нанесеного CoO (0.5—10 % мас.) (рис. 3). На найбільш активному каталізаторі 5 % CoO/ZrO_2 93 %-ва конверсія N_2O досягається при

Рис. 3. Залежність температури досягнення 50 %-ї конверсії N_2O (1 % N_2O в He, $V=6000 \text{ год}^{-1}$) від кількості CoO , нанесеного на ZrO_2 .

$500^{\circ}C$. Згідно з літературними даними, утворення високодисперсних частинок оксиду кобальту на носії (SiO_2 , Al_2O_3) саме у каталізаторах з вмістом активної фази Co_xO_y 2–5 % мас. забезпечує їх високу активність і селективність за рахунок зменшення імовірності агломерації частинок [10, 11].

Критичним фактором у дизайні каталізаторів знешкодження N_2O є зменшення інгібуючого впливу окисників — O_2 , NO , SO_2 [12], тому предметом подальших досліджень було вивчення впливу O_2 , NO і SO_2 на розклад закису азоту.

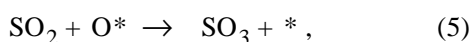
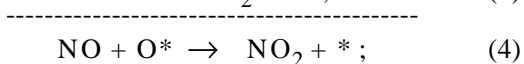
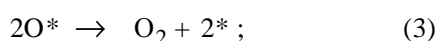
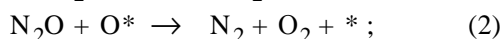
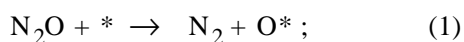
У табл. 2 наведено дані по впливу O_2 , NO , SO_2 на розклад оксиду азоту (I) (конверсії N_2O та NO і температури їх досягнення, в дужках — температура досягнення 50 %-ї конверсії N_2O) на найбільш активних Fe- та Со-вмісних каталізаторах на основі H-ZSM-5, ZrO_2 та бінарної композиції (35 % ZrO_2 + 65 % H-ZSM-5). Присутність у реакційній суміші кисню в кількості 5 % не впливає на швидкість розкладу N_2O на Fe- та Со-вмісних каталізаторах цеолітної і бінарної основи. На найбільш активних Со-вмісних цирконій-оксидних зразках спостерігається неістотне гальмування реакції розкладу під впливом кисню, яке збільшується при відносно низьких температурах (до $400^{\circ}C$). Механізм гетерогенно-каталітичного розкладу N_2O включає десорбцію поверхневого кисню, що утворився в результаті дисоціації N_2O [8]. Додавання в реакційну суміш кисню збільшує його поверхневу концентрацію і гальмує розклад N_2O у результаті блокування активних центрів. Підвищення температури сприяє десорбції кисню

і зменшує його вплив на реакцію. Метали платинової групи характеризуються низькою енергією зв'язку метал–кисень, тому кисень швидко десорбується з їх поверхні, що пояснює відсутність впливу кисню на розклад N_2O на зразках, промотованих родієм: 0.5 % Rh/[(ZrO)²⁺-H-ZSM-5] та 0.5 % Rh-CeO₂/ZrO₂ [13].

Для залізовмісних цеолітних каталізаторів у присутності NO та SO₂ у реакційній суміші температури досягнення 50 і 90 % конверсії закису азоту знижуються. Найпомітніше збільшення активності спостерігали для каталізаторів Fe₂O₃/H-ZSM-5 і Fe₂O₃/(35 % ZrO₂ + 65 % H-ZSM-5) — зниження температури досягнення 90 %-ї конверсії N₂O на 100—115 °C і на 25—45 °C у присутності NO і SO₂ відповідно.

Одержані результати узгоджуються з літературними даними про позитивний вплив незначних кількостей оксиду азоту (II) та діоксиду сірки на прямий розклад закису азоту на Fe-вмісних цеолітах типу ZSM-5, на відміну від інших систем, для яких наявність у газових сумішах NO_x і, особливо, SO₂ приводить до інгібування реакції та дезактивації каталізатора [14].

Вплив NO, SO₂ і O₂ на розклад закису азоту в присутності залізовмісних цеолітних каталізаторів стає зрозумілим при розгляді механізму реакції [15, 16]:



де * — активний центр поверхні каталізатора.

Згідно з механізмом (1)—(3) [17], на залізовмісних цеолітах лімітуючою стадією розкладу є десорбція кисню з поверхні каталізатора, яка відбувається шляхом рекомбінації сусідніх атомів кисню (3) або взаємодії іншої молекули N₂O з окисленим центром (2). Додавання надлишкової кількості кисню в реакційну суміш (1 % N₂O в He) не має негативного впливу на розклад закису азоту на найбільш активних залізовмісних каталізаторах цеолітної основи (табл. 2). Імовірно, молекулярний кисень не дисоціює на поверхні досліджених каталізаторів, як і на Fe-ZSM-5, і не конкурує з N₂O за активні центри [15].

Швидкість розкладу N₂O збільшується в при-

сутності NO і SO₂ в результаті їх взаємодії з адсорбованим киснем, що утворився при розкладі молекули N₂O, і регенерації активного центру поверхні. Припускається, що SO₂ видаляє з поверхні адсорбований атомарний кисень без утворення стійких поверхневих сульфатів [18, 19].

У відповідності до реакцій (1)—(5) SO₂ і NO повинні бути кращими відновниками активних центрів, ніж N₂O, тобто реакції (4) і (5) конкурують з (2) за відновлення окисленого активного центру (Fe-O), регенеруючи його. Таким чином, підвищення конверсії N₂O обумовлено більш ефективним видаленням атомарного кисню в результаті його взаємодії з NO і SO₂.

З метою зниження температури перетворення N₂O найбільш активні залізо- та кобальтвмісні каталізатори прямого розкладу досліджено в реакціях відновлення за допомогою CO та вуглеводнів (C₁, C₃-C₄- алканів). У табл. 3 наведено дані по активності залізовмісних цеолітних каталізаторів у реакції відновлення N₂O C₃-C₄-алканами і монооксидом вуглецю. При відновленні N₂O пропан-бутановою сумішшю (C₃H₈ : C₄H₁₀ = 2:1) у відсутності кисню Fe-вмісні каталізатори на основі цеолітів структури пентасилу, морденіту, в тому числі їх катіон-декатіоновані форми з йоном цирконілу, і бінарного носія виявляють близьку активність: конверсія оксиду азоту (I) 91—94 % досягається при 400—450 °C. Менш активний зразок на основі цеоліту Y — ступінь перетворення N₂O 91 % спостерігається лише при 490 °C. В умовах селективного відновлення (у надлишку кисню) для досягнення високих (≥ 90 %) конверсій N₂O необхідні температури, що перевищують вказані на 50 °C (для каталізатора на бінарному носії — більш ніж на 80 °C). Лише каталізатор 10 % Fe₂O₃/H-ZSM-5 зберігає однакову активність як у відсутності, так і в присутності кисню: N₂O відновлюється до N₂ на 50 % при 330 °C і на 92—93 % при 400 °C. Зразок на основі фожазиту у СКВ N₂O демонструє нижчу активність — конверсія N₂O становить 57 % при 550 °C.

Відновлення оксиду азоту (I) монооксидом вуглецю на залізовмісних каталізаторах відбувається при температурах, близьких до температур відновлення пропан-бутановою сумішшю (табл. 3), дещо нижчу активність виявили зразки FeZSM-5 і Fe₂O₃/H-ZSM-5: реакція спостерігається при температурах на 30—50 °C вище у порівнянні з відновленням C₃-C₄ вуглеводнями.

У присутності кисню (N₂O+CO+O₂) віднов-

Т а б л и ц я 3

Активність Fe-вмісних каталізаторів у реакціях відновлення закису азоту C₃-C₄-алканами і CO (0.5 % N₂O, 0.2 % C₃H₈-C₄H₁₀, 0.5 % CO, 5 % O₂, решта — He, V=6000 год⁻¹)

Зразок	X _{N₂O → N₂} , % / T _{досягнення} , °C для реакційних сумішей			
	N ₂ O + C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	N ₂ O + + C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ + O ₂	N ₂ O + CO	N ₂ O + CO + O ₂
FeZSM-5	93/400	93/450	92/450	83/560
Fe ₂ O ₃ /H-ZSM-5	93/400	92/400	96/455	91/550
Fe ₂ O ₃ /H-M	94/450	94/500	96/470	80/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ -H-ZSM-5]	93/410	90/450	95/460	91/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ -H-M]	91/450	91/500	94/460	91/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ -H-Y]	91/490	57/550	94/525	24/550
Fe ₂ O ₃ /(35 % ZrO ₂ + 65 % H-ZSM-5)	93/420	90/505	95/450	89/550

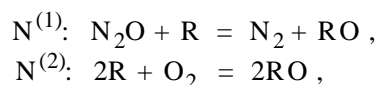
лення закису азоту відбувається при температурах, майже на 100 °C вищих, ніж у його відсутності, і на 50—150 °C вищих порівняно з температурою СКВ C₃-C₄ вуглеводнями. Зразок на основі цеоліту Y виявив низьку СКВ-активність при відновленні CO: конверсія N₂O складає 24 % при температурі 550 °C.

Причиною відмінностей каталітичної активності Fe-вмісних цеолітів різних структурних типів у реакціях відновлення N₂O C₃-C₄-вуглеводнями і CO є, імовірно, різні умови активації реагентів на активних центрах каталізаторів. Закис азоту може активуватися на B-центрах цеолітів [20], окрім того, активність Fe-вмісних пентасилів у реакціях перетворення N₂O пов'язують з наявністю α-центрів [21]. З іншого боку, вважають, що активація алканів здійснюється за участю атомарного кисню і кислотно-основних центрів каталізатора [22]. У роботі [23] показано, що алкани можуть адсорбуватися на H-формах цеолітів за рахунок утворення слабких водневих зв'язків з кислотними центрами Бренстеда, причому міцність зв'язку адсорбованих алканів з Si(OH)Al-групами залежить від довжини вуглецевого ланцюга.

Зниження температури перетворення N₂O при додаванні відновника — легких алканів або CO, на 100—150 °C у порівнянні з прямим розкладом закису азоту (табл. 1 і 3) відбувається за рахунок більш інтенсивного видалення відновниками кисню, який утворився при дисоціативній адсорбції закису азоту на каталізаторі. В загальному випадку реакція 2N₂O → 2N₂ + O₂ може бути

представлена як окислення активних центрів (N₂O + Z → N₂ + ZO) з наступним видаленням поверхневого кисню безпосередньо самою молекулою N₂O (N₂O + ZO → N₂ + O₂ + Z), рекомбінацією кисневих атомів (2ZO → O₂ + 2Z) або за допомогою відновника (R + ZO → Z + RO). У надлишку кисню (в умовах СКВ) процес можна представити спрощеною дво-маршрутною схемою механізму:

- 1) N₂O + Z → N₂ + ZO ,
- 2) N₂O + ZO → N₂ + O₂ + Z ,
- 3) O₂ + 2Z ↔ 2ZO ,
- 4) R + Z ↔ ZR ,
- 5) ZR + ZO → 2Z + RO



де Z — активний центр; R — відновник (C₃H₈-C₄H₁₀ або CO).

Більш детальна схема механізму може включати стадію ударної взаємодії відновника з окисленим центром (CO + ZO = CO₂ + Z), а також можливість активації вуглеводневого відновника на кислотних центрах цеолітних каталізаторів, наприклад, шляхом утворення слабких водневих зв'язків з кислотними центрами Бренстеда — Si(OH)Al-групами.

Для з'ясування природи поверхневих кислотних центрів окремі зразки каталізаторів досліджено методом ІЧ-спектроскопії з використанням

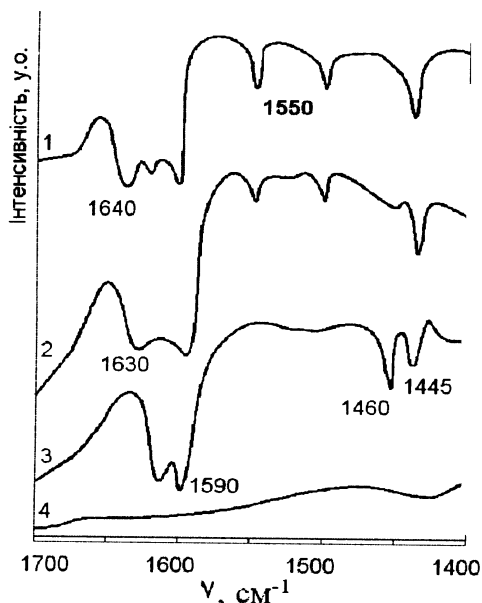


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків після адсорбції піридину: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/(35\% \text{ZrO}_2 + 65\% \text{HZSM-5})$; 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+}\text{-HZSM-5}]$; 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+}\text{-HY}]$; 4 — фоновий спектр до адсорбції піридину.

піридину як молекулярного зонду. На рис. 4 представлено ІЧ-спектри зразків залізовмісних каталізаторів після адсорбції піридину. У спектрах присутні смуги поглинання йона піридинію ($1550, 1630$ і 1640 cm^{-1}), що свідчить про наявність на їх поверхні протонних кислотних центрів Бренстеда.

Співставлення даних по активності в реакціях прямого розкладу оксиду азоту (I), відновлення легкими вуглеводнями і монооксидом вуглецю, у тому числі в надлишку кисню, з кислотними властивостями поверхні цеолітних каталізаторів показує наявність певної залежності: найактив-

ніші каталізатори СКВ N_2O вуглеводнями характеризуються сильнокислотними центрами Бренстеда. Зразок на основі Н-У, на поверхні якого виявлені тільки слабокислі центри (з температурою десорбції аміаку 220°C), виявив нижчу активність (див. табл. 1 і 3).

Питання про силу кислотних центрів цеолітів НУ, Н-ZSM-5 і Н-М залишається дискусійним. У роботі [23] за даними ІЧ-спектроскопії сила кислотних центрів цеолітів Н-У набагато менше сили В-центрів цеолітів Н-ZSM-5 і Н-М. Однак при використанні інших методів (визначення значення функції Гаммета H^0) сила кислотності Н-ZSM-5 визначена як найнижча серед порівнюваних цеолітів [24, 25]. Близькі результати отримано методом ТПДА в [26]. У роботі [27] нижчу щільність В-центрів у Н-У-цеолітах пояснюють тим, що тільки частина кислотних центрів Н-У здатна протонувати такі сильні основи як піридин та ізопропіламін з утворенням йонів піридинію і алкіламонію, тобто частина центрів у Н-У-цеолітах недосяжна для адсорбції. Очевидно, В-центри Н-У не здатні протонувати такі слабкі основи, як $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алкани, застосовані нами у ролі відновників N_2O . Цим, можливо, обумовлено значно меншу активність каталізатора на основі Н-У (зразок $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+}\text{-HY}]$) у СКВ N_2O пропанбутановою сумішшю.

Більш низькі (на $50\text{—}150^\circ\text{C}$) температури досягнення $90\text{—}94\%$ -ї конверсії оксиду азоту (I) на Fe-вмісних цеолітних каталізаторах у реакціях його відновлення $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алканами, в тому числі за умов СКВ, порівняно з реакціями за участю CO, обумовлюються активацією вуглеводнів-відновників на сильних кислотних центрах Бренстеда, зокрема на протонних центрах цеолітів, з наступ-

Т а б л и ц я 4

Активність Со-вмісних каталізаторів у реакціях відновлення закису азоту $\text{C}_1\text{-}, \text{C}_3\text{-C}_4$ -алканами та CO ($0.5\% \text{N}_2\text{O}$, $0.2\% \text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($1\% \text{CH}_4$), $0.5\% \text{CO}$, $5\% \text{O}_2$, решта — He, $V=6000 \text{ год}^{-1}$)

Каталізатор	$X_{\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2}, \% / T_{\text{досягнення}}, ^\circ\text{C} (T_{50\%})$ для реакційних сумішей			
	$1\% \text{N}_2\text{O}$ в He	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_3\text{-C}_4$	$\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_3\text{-C}_4 + \text{O}_2$
5% CoO/ZrO ₂	90/485 (420)	90/350 (295) 84/460 (260) *	90/420 (350) 90/550 (450) **	82/490 (440) 90/520 (425) *
10% CoO/H-ZSM-5	90/480 (415)	90/440 (385)	—	65/450 (430)

* Відновлення N_2O за допомогою CO; ** відновлення N_2O метаном в окислювальній атмосфері.

ною взаємодією утвореного карбоній-йона з адсорбованим атомарним киснем (як з N_2O , так і з O_2).

У табл. 4 наведено дані стосовно активності кобальтвмісних каталізаторів у реакції відновлення N_2O C_3 - C_4 -алканами та CO . Серед кобальтвмісних каталізаторів на основі пентасилу H-ZSM-5 і ZrO_2 найвищу активність виявив каталізатор 5 % CoO/ZrO_2 . При цьому монооксид вуглецю більш ефективно відновлює N_2O в діапазоні температур 200—300 °C, тоді як при використанні C_3 - C_4 -алканів високі конверсії закису азоту (93—96 %) досягаються при температурах 370—450 °C, імовірно, за рахунок різних маршрутів відновлення, а саме ударний механізм — у першому та попередня активація відновника на кислотних центрах каталізаторів — у другому випадках.

Для Co -вмісних каталізаторів в умовах СКВ конверсія оксиду азоту (I) знижується не тільки відносно відновлення $N_2O + C_3-C_4$ (CO), але і стосовно прямого розкладу N_2O . Аналогічний результат описано в літературі для каталізатора $Co-ZSM-5$ у більш складній реакційній суміші ($N_2O + NO + O_2 + H_2O + C_3H_8$) [6].

Отже, додавання відновника — легких алканів (C_3 - C_4) або монооксиду вуглецю — сприяє зниженню температури перетворення оксиду азоту (I) у присутності Fe - та Co -вмісних каталізаторів цеолітної та цирконійоксидної основи за рахунок пришвидшення лімітуючої стадії реакції розкладу — десорбції кисню з поверхні каталізатора шляхом взаємодії молекули відновника з окисленим активним центром.

У реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I) і (II) в надлишку кисню (в умовах СКВ) пропан-бутановою сумішшю на каталізаторі $Fe_2O_3/H-ZSM-5$ конверсія монооксиду азоту складала лише 30 %, тоді як закис азоту на 99 % відновлюється до азоту, вуглеводні при цьому окислюються до CO_2 , слідові кількості CO спостерігали лише за відносно низьких температур (< 350 °C).

На рис. 5 наведено температурні залежності конверсії N_2O в реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I), (II) C_3 - C_4 -алканами на кобальтвмісних каталізаторах цеолітної (H-ZSM-5) та цирконійоксидної основи. Найбільш активним є зразок CoO/ZrO_2 — при 400 °C конверсія закису азоту складає 83 %, монооксиду азоту — 60 %. Більш високі конверсії NO (78 % при 450 °C) досягаються на кобальтвмісному каталізаторі цеолітної основи H-ZSM-5. При відновленні оксидів азоту (I), (II) в окислювальній атмосфері ($N_2O + NO +$

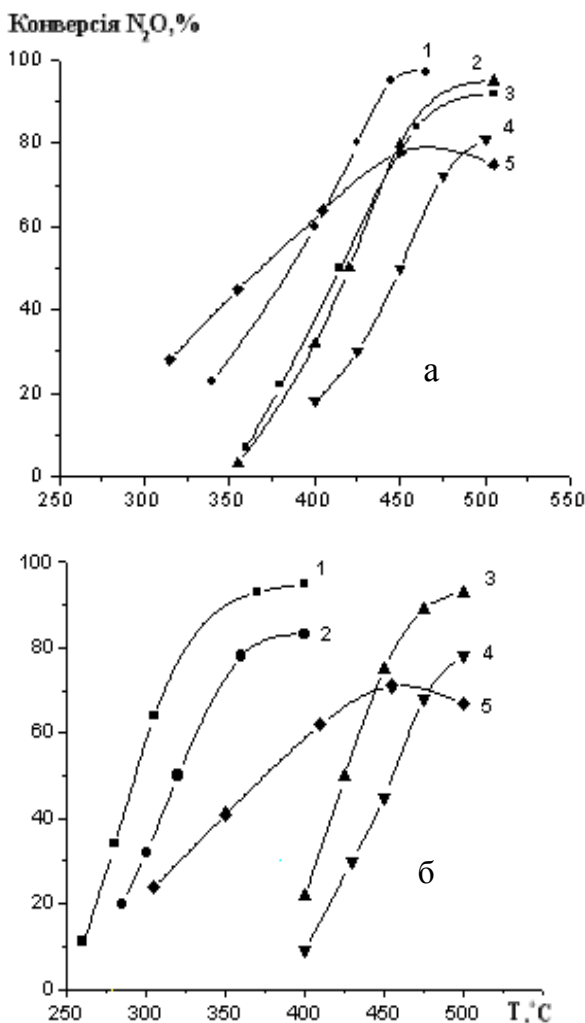
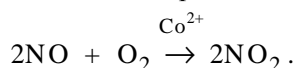


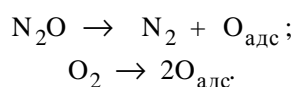
Рис. 5. Температурні залежності конверсії N_2O на каталізаторах 10 % $CoO/H-ZSM-5$ (а), 5 % CoO/ZrO_2 (б) у реакційних сумішах: 1 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 (2:1); 2 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 + 0.25 % NO ; 3 — 1 % N_2O в He ; 4 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 + 0.25 % NO + 5 % O_2 ; 5 — конверсія NO для реакційної суміші 2.

+ $C_3-C_4+O_2$) спостерігається суттєве підвищення температури (на 50 °C для $CoO/H-ZSM-5$ і більш ніж на 100 °C — для CoO/ZrO_2) досягнення високіх (≥ 80 %) конверсій N_2O у порівнянні з відновленням за відсутності кисню (рис. 5). Очевидно, СКВ N_2O в даних умовах не відбувається, оскільки ступінь перетворення закису азоту в діапазоні температур 400—500 °C значно нижчий, ніж у реакції розкладу N_2O . Максимальна конверсія NO на каталізаторі $CoO/H-ZSM-5$ становить 60 % при 450 °C, для CoO/ZrO_2 — 24 % при 350 °C.

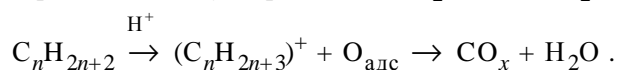
Причиною відсутності одночасного підвищення конверсії оксидів азоту (I), (II) в умовах СКВ вуглеводнями є, імовірно, різні маршрути активації реагентів (NO і N₂O), зокрема, на CoO/H-ZSM-5 монооксид азоту активується на йонах Co²⁺, взаємодіючи з молекулярним киснем з утворенням NO₂ (активних інтермедіатів NO₂^{δ+}) [28]:



Розкладаючись, закис азоту конкурує з молекулярним киснем за катіонні редокс-центри:



Активация вуглеводнів може відбуватися на кислотних центрах каталізатора [22], зокрема, на протонних центрах цеолітів і діоксиду цирконію, модифікованого оксидами перехідних металів [23, 29], з наступною взаємодією з адсорбованим атомарним киснем (утвореним як із N₂O, так і з O₂):



Таким чином, залізовмісні цеолітні каталізатори (структури пентасилу, морденіту, в тому числі їх катіон-декатіоновані форми з іоном цирконію Fe₂O₃/(ZrO)²⁺-H-ZSM-5), які характеризуються поверхневими сильнокислотними центрами (температура десорбції NH₃ вища за 400 °C), виявляють більшу активність у прямому розкладі закису азоту (високі конверсії N₂O 86—96 % досягаються при 500—550 °C) порівняно з залізовмісними каталізаторами на основі фожазиту.

З'ясовано умови підвищення конверсії N₂O до N₂ у присутності NO та SO₂ на залізовмісних цеолітних каталізаторах, що обумовлено взаємодією NO та SO₂ з адсорбованим киснем, утвореним при розкладі N₂O, і подальшою регенерацією активного центру поверхні.

Додавання відновника — легких алканів (C₃-C₄) або монооксиду вуглецю сприяє зниженню температури перетворення оксиду азоту (I) за рахунок прискорення лімітуючої стадії реакції розкладу — десорбції кисню з поверхні каталізатора — шляхом взаємодії молекули відновника з окисленим активним центром.

У реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I), (II) C₃-C₄-алканами, в тому числі в умовах СКВ, в інтервалі температур 400—450 °C більш високі конверсії NO (60—78 %) досягаються на ко-

бальтвмісному, а N₂O (90—95 %) — на залізовмісному каталізаторі цеолітної основи (H-ZSM-5), що пов'язано з різними маршрутами активації закису і монооксиду азоту.

РЕЗЮМЕ. Установлена связь между составом Fe-, Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов и ZrO₂ и их активностью в реакциях разложения оксида азота (I), его восстановления и совместного восстановления N₂O и NO легкими углеводородами. Fe-содержащие цеолиты (структуры пентасила и морденита), которые, по данным ТПД-NH₃, характеризуются поверхностными сильнокислотными центрами, проявляют большую активность в прямом разложении закиси азота. Более высокая эффективность восстановления N₂O C₃-C₄-алканами по сравнению с CO, в том числе в условиях СКВ N₂O (достижение 90—94 %-й конверсии N₂O при более низких температурах) в присутствии Fe-содержащих цеолитных катализаторов, обусловлена активацией углеводородов-восстановителей на сильных кислотных центрах Бренстеда. При совместном восстановлении N₂O и NO C₃-C₄-алканами при 400—450 °C более высокие конверсии N₂O достигаются на Fe-содержащем, а NO — на Co-содержащем катализаторе цеолитной основы H-ZSM-5, что связано с различными маршрутами активации закиси и монооксида азота.

SUMMARY. A relation between the composition of Fe-,Co-containing zeolite- and zirconia-based catalysts and their activity in the reactions of direct decomposition of nitrous oxide, reduction and simultaneous reduction of N₂O and NO by light hydrocarbons is established. Fe-containing zeolites (pentasil and mordenite structure) which are characterized by strongly acidic surface sites in accordance with NH₃-TPD data are the most active in direct decomposition of nitrous oxide. Higher effectivity of N₂O reduction by C₃-C₄ alkanes, as compared with CO, under conditions of the N₂O SCR as well (90—94 % conversion of N₂O at lower temperatures) over Fe-containing zeolite-based catalysts, is caused by activation of hydrocarbons as reducing agents at the strongly Bronsted acidic centers. In the simultaneous reduction of nitrogen (I), (II) oxides by C₃-C₄ alkanes in the range of 400—450 °C higher conversions of N₂O are achieved on iron-containing, and NO — on cobalt-containing zeolite (H-ZSM-5) catalysts, which is connected with different routes of reagent activation.

1. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S. et al. // Catal. Today. -2002. -75, № 1-4. -P. 3—15.
2. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoffel K. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -44, № 2. -P. 117—151.
3. Olivier J.G.J., Bouwman A.F., Van der Hoek K.W. et al. // Env. Poll. -1998. -102. -P. 135—148.
4. Scheehle E.A., Kruger D. // Energy J. -2006.- № 3. -P. 33—44.

5. Centi G. // Environ. Friendly Catal: 6-th Symp. in Catal. Delphi, 3-4 Nov., 2000: Proc. -Delphi, 2000. -P. 1-6.
6. Van den Brink R.W., Booneveld S., Verhaak M.J.F.M. et al. // Catal. Today. -2002. -75, №.1-4. -P. 227-232.
7. Yamaguchi T. // Catal. Today. -1994. -20, № 2. -P. 199-218.
8. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Environmental. -1996. -9, № 1-4. -P. 25-64.
9. Szulejko J.E., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115, № 17. -P. 7839-7848.
10. Yan J.Y., Kung M.C., Sachtler W.M.H. et al. // J. Catal. -1997. -172, № 1. -P. 178-186.
11. Djonev B., Tsyntsarski B., Klissurski D. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1997. -93, № 22. -P. 4055-4063.
12. Komvokis V.G., Marnellos G.E., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S. // Appl. Catal. B: Environmental. -2009. -89, № 3-4. -P. 627-634.
13. Голодець Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977.
14. Centi G., Perathoner S., Vazzana F. // Adv. Environm. Res. -2000. -4, № 4. -P. 325-338.
15. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Mul G. et al. // Catal.Today. -2002. -76, № 1. -P. 55-74.
16. Kogel M., Abu-Zied B.M., Schwefer M. et al. // Catal. Commun. -2001. -2, № 9. -P. 273-276.
17. Perez-Ramirez J., Kumar M.S., Bruckner A. // J. Catal. -2004. -223, № 1. -P. 13-27.
18. Pirngruber G.D., Pieterse J.A.Z. // Ibid. -2006. -237, № 2. -P. 237-247.
19. Mul G., J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn et al. // Catal. Lett. -2001. -77, № 1-3. -P. 7-13.
20. Amano T. // Chem. Phys. Lett. -1986. -127, № 2. -P. 101-105.
21. Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -35, № 2. -С. 296-298.
22. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. // Успехи химии. -1998. -67, № 12. -С. 1175-1185.
23. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. -2002. -43, № 3. -С. 445-452.
24. Umansky B.S., Hall W.K. // J. Catal. -1990. -124, № 1. -P. 97-108.
25. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -116, № 16. -P. 7308-7318.
26. Патриляк Л.К., Манза И.А., Вытирайленко В.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 4. -С. 255-259.
27. Kresnawahjuesa O., Gorte R.T., de Oliveira D. et al. // Catal. Lett. -2002. -82, № 3-4. -P. 155-160.
28. Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Pinaeva L.G. et al. // J. Catal. -2004. -225, № 1. -P. 179-189.
29. Delahay G., Ensuque E., Coq B. et al. // J. Catal. -1998. -175, № 1. -P. 7-15.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 27.07.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський

КАТАЛИЗАТОРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ НА ОСНОВІ ХЛОРОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

На основі хлорованого активованого вугілля (АВ) одержано та досліджено фізико-хімічні властивості зразків з S-вмісними кислотними групами. Вивчено каталітичні властивості даних зразків у газозфазній дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену та проведено порівняльну характеристику цих систем із каталізаторами на основі бромованого АВ. Показано, що модифіковане активоване вугілля є більш перспективним каталізатором дегідратації ізопропанолу порівняно з промисловим каталізатором — Al_2O_3 .

Застосування вуглецевих матеріалів, зокрема активованого вугілля (АВ), в каталізі зумовлено його великою питомою поверхнею та гідролітичною стійкістю, що дає змогу використовувати АВ як основу для нанесення каталітично активних металів та їх сполук [1, 2]. Власні каталітичні вла-

стивості АВ використовуються мало, що пов'язано з недостатнім розвитком методів функціоналізації його поверхні. Тому перспективною є розробка методів модифікування поверхні активованого вугілля з метою створення матеріалів з регульованими властивостями поверхневого шару

© В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський, 2009