

УДК 544.478.1

*Т.М. Бойчук^{а,б}, С.М. Орлик^а***ВПЛИВ СКЛАДУ І МЕТОДУ ПРИГОТУВАННЯ НАНЕСЕНИХ In-, Co-ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЇХ АКТИВНІСТЬ У ВІДНОВЛЕННІ N₂O І NO КАРБОН(II) ОКСИДОМ**^а Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, м. Київ, Україна^б Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

При вирішенні проблем зниження загального рівня забруднення навколишнього середовища завдання зменшення вмісту N₂O і NO в газових викидах мобільних і стаціонарних джерел залишається одним з найбільш складних і важливих. Для очищення низькоконцентрованих газових викидів від нітроген(I) оксиду (<1 об.% N₂O), які утворюються у виробництві нітратної кислоти і процесах горіння твердого палива, перспективним є відновлення N₂O карбон(II) оксидом або вуглеводнями. Критичним фактором в дизайні каталізаторів DeNO_x-процесів є зменшення інгібуючого впливу окисників (SO₂, O₂, H₂O). Монолітні каталізатори нового покоління, що належать до так званих структурованих каталізаторів, сьогодні є найбільш затребуваними в процесах екологічного каталізу завдяки можливості більш раціонального використання активних компонентів, підвищення продуктивності і зниження газодинамічного опору каталітичного реактора. В даній роботі показано, що активність бінарних In-, Co-оксидних каталізаторів в реакції сумісного відновлення N₂O і NO карбон(II) оксидом залежить від природи носія (Al₂O₃, ZrO₂), послідовності введення активних компонентів і кислотних властивостей поверхні. Нанесені In-, Co-оксидні каталізатори цирконій-оксидної основи, доповані паладієм (0,1%), виявляють високу активність в реакціях сумісного відновлення N₂O і NO карбон(II) оксидом: 90–99% конверсія N₂O, NO та CO досягається за температури 450°C, при цьому спостерігається толерантність до впливу H₂O і SO₂. Розроблені паладієвмісні індій-кобальтоксидні структуровані каталізатори (на блокових носіях стільникової структури із каоліно-аеросилогелю) характеризуються високою активністю, волого- та сульфуростійкістю, низьким вмістом платинових металів і можуть бути використані для комплексного очищення викидних газів від оксидів Нітрогену (N₂O, NO_x) і CO.

Ключові слова: DeNO_x, In–Co-оксидні каталізатори, Al–Zr-оксидні носії, Pd, CO, волого- та сульфуростійкість.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-19-27

Вступ

Контроль якості навколишнього середовища є важливою частиною політики європейської спільноти, про що свідчать введення в дію в 2015 і 2016 рр. більш жорстких вимог до обмеження викидів в навколишнє середовище автотранспортом (EURO–VI) та TEC (The Introduction of Euro 5 and Euro 6 Emissions Regulations for Light Passenger and Commercial Vehicles. Електронний ресурс: режим доступу <http://www.rsa.ie/>; Директива 2010/75/EU [1]). Незважаючи на

значні зусилля дослідників з розробки каталітичних методів очищення від оксидів Нітрогену та досягненні успіхи, процеси каталітичної нейтралізації оксидів Нітрогену (DeNO_x) залишаються актуальним аспектом сучасного екологічного каталізу.

Для очищення розбавлених газових викидів (<1 об.% N₂O), які утворюються у виробництві нітратної кислоти і процесах згорання твердого палива, перспективним є відновлення нітроген(I) оксиду CO або вуглеводнями (СКВ-процес для

нітрозних газів, що містять кисень) [2]. Карбон(II) оксид привабливий як відновник N_2O і NO , оскільки більшість викидних газів антропогенного походження поряд з оксидами Нітрогену містять і CO , тому їх нейтралізація може бути здійснена без додаткового введення відновника (безреагентний метод).

Перехід від традиційних масивних (гранульованих) каталізаторів до структурованих відкриває можливості більш раціонального використання активних компонентів, підвищення продуктивності і зниження газодинамічного опору каталітичного реактора. Формування каталітичного покриття з необхідними фізико-хімічними характеристиками поверхні на носіях оптимальної конструкційної форми – блоках стільникової структури, є одним з найбільш складних завдань при розробленні каталізаторів такого типу [3].

На сьогодні проблема комплексного очищення газових викидів дизельних двигунів є далекою від оптимального вирішення. Навіть при використанні традиційних каталізаторів трикомпонентних перетворень $TWC\ CO/NO_x/C_nH_m$, що містять, як правило, до трьох металів платинової групи (Rh, Pd, Pt), високі конверсії NO_x є недосяжними, оскільки концентрації відновників ($CO\ 300-1200\ м.ч., C_nH_m\ 50-300\ м.ч.$) значно нижчі у порівнянні з концентрацією NO_x ($350-2000\ м.ч.$), а вміст залишкового кисню в газових викидах може досягати 3–5 об.%. Окрім того, в присутності каталізаторів на основі металів платинової групи відбувається утворення N_2O , продукту неповного відновлення NO_x (на Pt або Pd). Викидні гази дизельних двигунів містять сполуки Сульфуру (до 100 м.ч.), що також ускладнює процес очищення. Застосування платинових металів значно підвищує вартість каталізатора. Тому наукові дослідження спрямовані, зокрема, на створення альтернативних каталізаторів на основі перехідних металів (їх оксидів) з мінімальним вмістом металів платинової групи. Серед перехідних металів особливе місце належить кобальту [4].

Проблема очищення димових газів котлоагрегатів від оксидів Нітрогену та CO ускладнюється наявністю пари води та сульфур(IV) оксиду [1], які пригнічують каталітичну активність, блокуючи активні центри каталізаторів. Привабливою особливістю індійвмісних каталізаторів є стійкість до дії H_2O , що важливо при їх використанні в процесі відновлення оксидів Нітрогену викидних газів високої вологості [5].

Раніше показано, що найбільшу активність

і вологостійкість в реакції селективного відновлення нітроген(II) оксиду легкими вуглеводнями виявили зразки на основі Al_2O_3 , одержаного методом осадження, що містять 2,5 і 5,0 мас.% In_2O_3 [6]. Серед досліджених цирконій-оксидних каталізаторів найбільш високу активність стосовно N_2O (прямий розклад, відновлення) показав каталізатор 5% CoO/ZrO_2 . При цьому в діапазоні температур 200–300°C карбон(II) оксид є більш ефективним відновником N_2O , ніж алкани [4]. Кобальт-оксидні алюмоцирконієві композиції $CoO/(ZrO_2-Al_2O_3)$ виявили високу активність в реакції СКВ NO легкими алканами [6].

Слід зазначити, що інтерес до нанесених біметалевих каталізаторів в гетерогенному каталізі обумовлений низкою причин, зокрема, здатністю другого металу сприяти відновленню першого, збільшенням дисперсності металу, який має схильність до утворення більших за розміром частинок тощо. Бінарні індій-кобальт-оксидні каталізатори цеолітної та алюмооксидної основи показали високу активність в реакціях розкладу нітроген(I) оксиду і СКВ NO метаном, в тому числі в присутності пари води в реакційній суміші [5,7].

В даній роботі наведено результати дослідження впливу складу кобальт-, індієоксидних каталізаторів цирконій- та алюмооксидної основи, також допованих Pd (0,1%), сформованих на носіях стільникової структури, $(Pd)In_2O_3/Co_3O_4/Al_2O_3(ZrO_2)/$ каоліно-аеросил (КА), на їх активність в процесі сумісного відновлення N_2O і NO карбон(II) оксидом, легкими вуглеводнями. Окрему увагу приділено з'ясуванню впливу кисню, пари води та сульфур(IV) оксиду в складі реакційної суміші на активність каталізаторів.

Експериментальна частина

Для приготування гранульованих каталізаторів як носії використовували промисловий зразок алюмінію оксиду марки А-1, зразки Al_2O_3 і ZrO_2 приготовлені методом осадження. Формування каталітичного покриття каталізаторів здійснювали шляхом просочення носія водними розчинами солей $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ та/або $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pd(NO_3)_2$ необхідної концентрації з наступною сушкою на повітрі при 120°C протягом 6 годин і прожарюванням при 600°C протягом 6 год. Приготовані зразки гранульованих каталізаторів містили: 2,5 і 5 мас.% In_2O_3 ; 2,5–10 мас.% Co_3O_4 (в перерахунку на метал); 0,1 мас.% паладію (Pd). Зразки структурованих каталізаторів сформовані на стільниках із каоліно-аеросилогелю (вміст каоліну 25–40%, аеро-

силогелю – решта, склад каоліну: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) приготовлені шляхом нанесення активних компонентів на фрагмент блока (просочення по вологоємності водними розчинами солей з наступним сушінням на повітрі при 110°C і прожарюванням при 600°C). Структуровані катализатори містили як активні компоненти 7 і 10 мас.% кобальт оксиду і 5 мас.% індій оксиду (в перерахунку на метал). Для збільшення питомої поверхні керамічних блокових носіїв і підвищення дисперсності активних оксидних компонентів наносили вторинний оксидний підшар з ZrO_2 та Al_2O_3 .

Каталітичну активність зразків характеризували ступенем перетворення N_2O і NO до азоту, температурами досягнення 50% конверсії оксидів Нітрогену (T_{50} , %) і визначали в проточній установці з безградієнтним кварцовим реактором при атмосферному тиску в інтервалі температур $150\text{--}600^\circ\text{C}$. Для сумісного відновлення оксидів Нітрогену використовували реакційні суміші складу (об.%): 0,5% N_2O +0,2% NO +1,5% CO (0,3% C_3H_6). При дослідженні СКВ-процесу (моделювання очистки оксигеновмісних нітрозних газів) до реакційної суміші додавали 5% O_2 . Об'ємна швидкість газового потоку складала 6000 год^{-1} . Вплив сульфур(IV) оксиду на активність катализаторів вивчали додаванням у реакційну суміш 0,01% SO_2 . У дослідах з впливу пари води на активність катализаторів реакційну суміш пропускали через сатуратор при 20°C зі швидкістю 100 мл/хв, у результаті чого досягали насичення реакційної суміші по H_2O 2 об.%.

Аналіз вихідних компонентів і продуктів реакції – хроматографічний (КристалЛюкс 4000М з детектором з теплопровідності; N_2 , NO , CO (СаА); N_2O , CO_2 (полісорб-1)).

Кислотні властивості поверхні катализаторів $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ZrO_2) вивчали методом термопрограмованої десорбції амоніаку за наступною методикою. Зразки катализаторів (фракція 1–2 мм)

в кількості 0,2 г завантажували в проточний реактор ($d=0,6 \text{ см}$) і тренували в потоці гелію ($V=60 \text{ мл/хв}$) протягом 1 години при температурі 550°C . Після зниження температури до 100°C зразок насичували амоніаком. Повноту насичення контролювали титруванням амоніаку на виході з реактора. Насичений зразок віддували гелієм при 100°C для видалення фізично адсорбованого амоніаку (30 хв). Потім зразок піддавали програмованому нагріванню в потоці гелію зі швидкістю 26 град/хв. Процес термодесорбції контролювали за допомогою катарометра, кількість десорбованого амоніаку визначали титруванням HCl .

Криві термодесорбції характеризували температурами максимумів піків (T_{max}), площею піків, загальною концентрацією кислотних центрів (кількістю десорбованого амоніаку з одиниці маси катализатора, K_{NH_3} , ммоль/г).

Величини питомої поверхні зразків визначали за тепловою десорбцією азоту. Структурно-розмірні характеристики зразків визначали методами електронної мікроскопії і рентгенофазового аналізу. Електронномікроскопічне дослідження зразків виконано за допомогою просвічувального електронного мікроскопа (ПЕМ-125К). Як еталон використовували тонку (порядку 40 нм) плівку вакуумосаженного алюмінію на свіжий відкол кристалу NaCl . Дифрактограми зразків отримували на дифрактометрі X'Pert Pro MRD XL (Philips) в CuK_α -випромінюванні ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$). Інтервал 2θ сканування $20\text{--}100^\circ$.

Результати та обговорення

В табл. 1 наведено дані рентгенофазового аналізу, величини питомої поверхні та кислотні властивості поверхні індійвмісних катализаторів, нанесених на Al_2O_3 -осаджений і промисловий марки А-1, осаджений ZrO_2 ; In–Co-вмісного зразка бінарної основи ($\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$).

Питома поверхня ($S_{\text{пит}}$) осаженного зразка Al_2O_3 складала $117 \text{ м}^2/\text{г}$. $S_{\text{пит}}$ індійвмісних (5 мас.%

Таблиця 1

Структурно-розмірні та кислотні характеристики зразків катализаторів

Зразок	Проіндексовані фази	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Концентрація кислотних центрів, ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ (T_{max})
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^a$	cubic- In_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	83	0,65 (170)
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{A-1}$	cubic- In_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	0,35 (170)
5% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2^a$	cubic- In_2O_3 , m- ZrO_2	67	0,09 (180)
2,5% $\text{In}_2\text{O}_3/10\% \text{Co}_3\text{O}_4/80\% \text{ZrO}_2+20\% \text{Al}_2\text{O}_3$	cubic- In_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ t- ZrO_2 , m- ZrO_2 (сліди)	140	0,4 (200)
Al_2O_3^a	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	117	–

Примітка: ^a – носії нанесених катализаторів приготовлені методом осаження.

The influence of the composition and method of preparation of supported In-, Co-oxide catalysts on their activity in the reduction of N_2O and NO by carbon monoxide

In₂O₃) алюмооксидних зразків практично однакова: вона складає 80–83 м²/г і не залежить від способу приготування носія (осаджений, А–1). Поверхня 5% In₂O₃/ZrO₂ складала 67 м²/г. Зразок на бінарному носії (ZrO₂+Al₂O₃) характеризується значно вищою S_{пит} – 200 м²/г.

На рентгенограмах нанесених індієвмісних (2,5 і 5,0 мас.% In₂O₃) каталізаторів на основі осадженого Al₂O₃ після термооброблення (600°C, 6 год) присутні дифракційні піки основної фази носія: γ-Al₂O₃ (2θ=37,6; 45,7; 67,3°). Аналіз дифрактограми зразка 5% In₂O₃/Al₂O₃ показав наявність слабкоінтенсивних рефлексів In₂O₃ кубічної сингонії (2θ=21,0; 30,5; 37,67; 60,6°). Основною фазою носіїв на основі алюміній оксиду марки А–1 є γ-Al₂O₃, цирконій(IV) оксиду – m-ZrO₂. Цирконій(IV) оксид бінарної основи (ZrO₂+Al₂O₃) характеризується сумішшю моноклінної та тетрагональної модифікацій, фаза алюміній оксиду γ-Al₂O₃. Фаза Co₃O₄ (10%) виявилась рентгеноаморфною, що може бути пов'язано з високою дисперсністю нанесеного оксиду кобальту, рівномірно розподіленого на бінарному носії з високою питомою поверхнею.

Вивчення кислотних характеристик поверхні каталізаторів методом термопрограмованої десорбції амоніаку показало, що індієоксидні зразки (5 мас.% In₂O₃) на основі А–1 і осадженого Al₂O₃ характеризуються розмитою термодесорбційною кривою з низькотемпературним максимумом при 170°C – слабкокислотними центрами. При цьому концентрація кислотних центрів зразка на основі алюміній оксиду (А–1) складала 0,35 ммоль NH₃/г, а для каталізатора на основі осадженого Al₂O₃ – 0,65 ммоль NH₃/г. Поверхня In-, Со-оксидного каталізатора бінарної основи (ZrO₂+Al₂O₃) характеризується слабкими кислотними центрами з концентрацією 0,4 ммоль NH₃/г. Найнижчою кислотністю поверхні характеризується індій-цирконійоксидний каталізатор – 0,09 ммоль NH₃/г.

Електронномікроскопічне дослідження зразка 5% In₂O₃/Al₂O₃ свідчить про полідисперсність структури носія, наданої конгломератами алюміній оксиду різного розміру (до 100 нм), що складаються з частинок Al₂O₃ розміром ~10 нм і окремих монокристалів. Алюміній оксид має кубічну гранецентровану структуру [8].

In-вмісні зразки оксидоалюмінієвої основи (промислового А–1 і одержаного методом осадження) виявили різну активність стосовно перетворення оксидів Нітрогену (табл. 2). Високі 90–99% конверсії нітроген(І) оксиду на зразку 5% In₂O₃/Al₂O₃ досягаються в інтервалі тем-

ператур 480–550°C, 50%-ва конверсія – при 390°C, конверсія NO складала 83% при 550°C. В присутності каталізатора 5% In₂O₃/А–1 спостерігається зсув 50% та 90% конверсій N₂O в більш високотемпературну ділянку (50% при 450°C, 90% при 530°C), що свідчить про зменшення його активності.

Таблиця 2

Активність In- та бінарних Со-, In-оксидних каталізаторів (0,5% N₂O+0,2% NO+1,5% СО+Не; W=6000 год⁻¹)

Каталізатор	Конверсія N ₂ O[NO], %/T ⁰ C (T _{50%})
5% In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	99/570 (390) [83/570]
5% In ₂ O ₃ /5% Со ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	90/450 (280) [99/500]
2,5% In ₂ O ₃ /5% Со ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	97/570 (450)
5% Со ₃ O ₄ /5% In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	96/550 (450)
5% In ₂ O ₃ /А–1	96/550 (450)
5% In ₂ O ₃ /ZrO ₂	55/550 [52/550]

Відмінність в активності даних зразків каталізаторів можна пояснити різними кислотними властивостями їх поверхні, оскільки інші фізико-хімічні характеристики цих зразків (вміст і спосіб введення оксиду індію, питома поверхня, фазовий склад носія, ІЧ-спектри) ідентичні [8]. Каталізатор 5% In₂O₃/Al₂O₃ характеризується наявністю більшої кількості кислотних центрів поверхні і вищою активністю в досліджуваній реакції (табл. 1, 2).

Менша активність індій-цирконій-оксидного зразка 5% In₂O₃/ZrO₂ (конверсія оксидів Нітрогену навіть при підвищенні температури до 550°C складала 52–55%) може бути обумовлена низкою факторів: моноклінною модифікацією носія ZrO₂ з більш низькою питомою поверхнею – 67 м²/г у порівнянні з 140 м²/г для зразка на бінарному носії (ZrO₂+Al₂O₃), а також низькою кислотністю зі слабкими кислотними центрами (K=0,09 ммоль NH₃/г з T_{max}=200°C) (табл. 1). Відомо, що каталізатори на основі тетрагональної модифікації ZrO₂ (зокрема, хромта кобальтоксидні) більш активні в реакціях перетворення NO_x [6].

З метою підвищення активності In-вмісні каталізатори модифікували оксидом кобальту. Активність нанесених In-, Со-вмісних каталізаторів на основі Al₂O₃, одержаного методом осадження, залежить від кількості введеного оксиду індію та послідовності введення компонентів (табл. 2). В присутності бінарного каталізатора 5% In₂O₃/5% Со₃O₄/Al₂O₃ 50–80%-а ступінь перетворення нітроген(І) оксиду досягалась при тем-

пературах 290–360°C, що на 100–110°C нижче в порівнянні з каталізатором складу 5%In₂O₃/Al₂O₃, початкову активність спостерігали при 250°C: X_{N₂O}=20%. Бінарний каталізатор, що містив меншу кількість оксиду індію 2,5%In₂O₃/5%Co₃O₄/Al₂O₃, як і зразок із зворотною послідовністю введення компонентів 5%Co₃O₄/5%In₂O₃/Al₂O₃ виявили меншу активність, ніж вихідний In-вмісний зразок: при 450°C досягається лише 50% конверсія N₂O (табл. 2). Зменшення активності бінарних кобальт-, індієвмісних алюмооксидних каталізаторів в порівнянні з індіялюмооксидним зразком ймовірно пов'язано з частковим блокуванням активних центрів оксиду індію оксидом кобальту.

На найбільш активному бінарному зразку з вмістом 5 мас.% In₂O₃ і послідовністю введення компонентів спочатку Co₃O₄, далі In₂O₃ за цієї температури (450°C) конверсія всіх реагентів NO, N₂O і CO досягає близько 90%. Можливою причиною позитивного впливу оксиду індію в складі бінарного оксидного In-Co/Al₂O₃ каталізатора є сприяння утворенню на поверхні носія високодисперсних кластерів оксиду кобальту, в яких кобальт стабілізовано переважно в стані Co(II), з аналогією з In-Co-вмісними цеолітними каталізаторами [5,7].

Високоактивні зразки In, Co-вмісних каталізаторів були протестовані в реакції сумісного відновлення N₂O і NO карбон(II) оксидом в присутності вологи в реакційній суміші та над-

лишкових кількостей кисню, результати наведені в табл. 3.

З табличних даних видно, що в реакційних сумішах, що містять надлишкові кількості кисню (N₂O+NO+CO+H₂O+O₂), поряд з високою конверсією NO і CO досягається значно менша конверсія N₂O, що може бути пов'язано з конкуренцією молекул-окисників N₂O, NO та O₂ (H₂O) за активні центри каталізатора.

Присутність парів води в реакційній суміші не впливає на активність In-, Co-вмісного каталізатора бінарної основи (80%ZrO₂+20%Al₂O₃) в реакції сумісного відновлення N₂O і NO карбон(II) оксидом і дещо гальмує реакцію на бінарному In-, Co-каталізаторі алюмооксидної основи. Індієвмісний каталізатор на основі Al₂O₃ також чутливий до впливу H₂O, однак після припинення подачі H₂O в реакційну суміш активність каталізатора відновлюється повною мірою. В присутності сульфур(IV) оксиду в реакційній суміші DeNO_x активність бінарного (In-Co) каталізатора суттєво зменшується.

Ефективним методом підвищення активності оксидних каталізаторів в окисно-відновних реакціях є введення до їх складу невеликих кількостей металів платинової групи (Pt, Pd, Rh). Паладій в кількості 0,1% значно покращує активність Co, In-оксидних каталізаторів в реакції сумісного відновлення оксидів Нітрогену карбон(II) оксидом в низькотемпературному діапазоні, однак досягти високої активності у зволжених реакційних сумішах не вдалося (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив окисників на активність (Pd) In, Co-вмісних алюмо- та цирконій оксидних каталізаторів (0,5% N₂O+0,2% NO+1,5% CO(C₃H₆)+2% H₂O+5%O₂ (SO₂) в He; W=6000 год⁻¹)

Каталізатор	Конверсія N ₂ O[NO],%/T, °C (T _{50%}) для реакційних сумішей:		
	N ₂ O+NO+1,5% CO	N ₂ O+NO+CO+H ₂ O	N ₂ O+NO+CO+H ₂ O+O ₂
5% In ₂ O ₃ /5% Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	90/450 (280) [98/500] 90/580 (500) [53/580] ^a	90/500 (310) [91/500]	23/570 [100/310]
2,5% In ₂ O ₃ /10% Co ₃ O ₄ /80% ZrO ₂ +20% Al ₂ O ₃	90/580 (460) [90/570]	91/570 (460) [90/570]	45/580 [99/580] 22/500 ^b
0,1% Pd/5% In ₂ O ₃ /ZrO ₂	76/550 (260) [99/550]	74/550 (265) [99/560]	0/550 66/560 ^b
0,1% Pd/2,5% In ₂ O ₃ /5% Co ₃ O ₄ /ZrO ₂	90/450 (280) [99/450] 96/500 (400) [89/450] ^a	90/450 (280) [100/450]	31/550 [91/550] 58/550 ^b
0,1% Pd/5% Co ₃ O ₄ /5% In ₂ O ₃ /ZrO ₂	82/460 (275) [75/460]	–	–
0,1% Pd/2,5% In ₂ O ₃ /5% Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	97/570 (280)	79/560 (280) [99/560]	27(550)

Примітки: ^a – для реакційної суміші: 0,5% N₂O+0,2% NO+0,3% C₃H₆; ^b – для реакційної суміші: 0,5% N₂O+0,2% NO+1,5% CO+2% H₂O+0,01% SO₂.

The influence of the composition and method of preparation of supported In-, Co-oxide catalysts on their activity in the reduction of N₂O and NO by carbon monoxide

Так, каталізатор 0,1% Pd/5% Co₃O₄/ZrO₂ показав високу активність у досліджуваній реакції N₂O+NO+CO: при 350°C досягаються 85–99% конверсії N₂O і NO і CO, проте в присутності парів води активність дещо знижується [9]. Паладійований індійцирконійоксидний зразок 0,1% Pd/5% In₂O₃/ZrO₂ дещо менш активний: при 550°C досягається 74% конверсія N₂O і 100% NO, хоча виявляє більшу вологостійкість. Порівнюючи активність паладійованих бінарних In, Co, алюмо- і цирконієоксидних каталізаторів 0,1% Pd/2,5 %In₂O₃/5% Co₃O₄/Al₂O₃ та 0,1% Pd/2,5% In₂O₃/5% Co₃O₄/ZrO₂, відмічаємо збільшення активності (зниження температури досягнення 90% N₂O і NO більш ніж на 100°C) і вологостійкості, більшою мірою для цирконієоксидного каталізатора: в реакційній суміші N₂O+NO+CO+H₂O при 450°C досягається 90% ступінь перетворення N₂O, 99% – NO і CO.

Введення паладію до складу найбільш активного каталізатора 5% In₂O₃/5% Co₃O₄/Al₂O₃ не призвело до зміни його активності. Аналогічний результат спостерігали у випадку СКВ NO на допованому родієм кобальтоксидному каталізаторі, де зниження конверсії NO в селективному відновленні метаном на Rh–CoO/ZrO₂ порівняно з непромотованим каталізатором CoO/ZrO₂ пояснювали активацією реагентів (NO і CH₄) за іншими маршрутами, менш вигідними енергетично і кінетично ніж стадії перетворення NO і CH₄ на оксиді кобальту і протонному центрі носія (В-центрі цирконій(IV) оксиду, модифікованого оксидами перехідних металів) [4,6].

Більш ефективно відновлення N₂O і NO при використанні карбон(II) оксиду порівняно з відновленням за участю пропену (табл. 3) на зразках 5% In₂O₃/5% Co₃O₄/Al₂O₃ і 0,1% Pd/2,5% In₂O₃/5% Co₃O₄/ZrO₂ можна пояснити на підставі механізму перебігу реакцій на каталізаторах такого типу. В загальному випадку реакція 2N₂O→2N₂+O₂ може бути надана як окиснення активних центрів N₂O+(·)→N₂+(O) з наступним видаленням поверхневого Оксигену безпосередньо самою молекулою N₂O: N₂O+(O)→N₂+O₂+(·), рекомбінацією атомів Оксигену 2(O)→O₂+2(·) або за допомогою відновника CO+(O)→CO₂+(·). Метали платинової групи характеризуються низькою енергією зв'язку метал–оксиген [10], тому кисень, утворений при дисоціативній адсорбції N₂O, швидше десорбується з їх поверхні, і реакція протікає за більш низьких температур. Крім того, на Pd може активуватися як N₂O, так і CO [11].

У роботі [12] показано, що координаційно ненасичені катіони металів на поверхні оксидів, в нашому випадку Al³⁺, можуть бути центрами адсорбції молекул N₂O і CO. Як слабка основа (спорідненість до протону у газовій фазі становить 645 кДж/моль), CO з кислотними центрами Льюїса утворює тільки комплекси з низькою енергією зв'язку Me–CO, для яких адсорбційна рівновага встановлюється швидко навіть за низьких температур, що, вірогідно, є однією з причин високої ефективності карбон(II) оксиду як відновника N₂O і NO при температурах до 400°C на каталізаторах цирконій- і алюмооксидної основи [9,13].

Подібний результат збільшення активності каталізатора стосовно перетворення N₂O і NO у надлишку CO в реакційній суміші спостерігали на Al–Pd–Co оксидному каталізаторі в роботі [14]. Автори пояснюють досягнення високих конверсій оксидів Нітрогену за низьких температур (близько 200–250°C) взаємодією N₂O та NO з адсорбованим CO на поверхні каталізатора N₂O+(CO)→N₂+CO₂+(·), NO+(CO)→→1/2N₂+CO₂+(·), а не ударною взаємодією CO з адсорбованим Оксигеном CO+(O)→CO₂+(·), оскільки дисоціація N₂O з утворенням поверхневого атомарного Оксигену (O): N₂O+(·)→N₂+(O) більш вірогідна, на думку авторів, за значно вищих температур (близько 400°C). При цьому витрата CO еквівалентна зниженню кількості моль N₂O і NO. Таким чином, швидкість реакції може бути збільшена до певної міри при надлишку CO, що ми спостерігали і в наших дослідженнях [9].

Активация вуглеводнів в процесах СКВ оксидів Нітрогену, зазвичай, відбувається на кислотних центрах Бренстеда цеолітичних, цирконієоксидних каталізаторів, модифікованих 3d-металами [4,6].

Одержані результати свідчать про те, що каталітичні властивості композитів з бінарною активною фазою суттєво відрізняються від індивідуальних оксидів кобальту та індію, нанесених на Al₂O₃ та ZrO₂. Бінарні каталізатори виявляють вищу активність в досліджуваному процесі, яка залежить від послідовності введення активних компонентів (оксидів індію та кобальту), природи носія каталізатора, кислотних властивостей поверхні.

Як зазначалося вище, в процесах екологічного каталізу віддають перевагу структурованим каталізаторам, зокрема використовують каталітичні композиції, нанесені на керамічні носії стільникової структури. Тому були приготовлені

зразки структурованих каталізаторів, що містили оксиди індію, кобальту, цирконію та алюмінію, сформовані на стільниках із каоліно-аеросилогелю (вміст каоліну 25–40%, аеросилогелю – решта, склад каоліну: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) і протестовані в реакціях сумісного відновлення N_2O та NO карбон(II) оксидом і пропенном, в тому числі в присутності пари води та сульфур(IV) оксиду. Дані з активності структурованих каталізаторів в досліджуваних процесах наведено в табл. 4.

Активність бінарних оксидних In-, Co-вмісних структурованих каталізаторів дещо нижча порівняно з гранульованими каталізаторами (табл. 2 і 3). Зниження конверсії оксидів Нітрогену, імовірно, пов'язане зі зменшенням активної поверхні зразків.

Серед кобальтовмісних структурованих каталізаторів більшу активність виявив зразок складу 7% $\text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2/\text{КА}$. В реакції відновлення N_2O і NO карбон(II) оксидом при 550°C досягається 80% конверсія нітроген(I) оксиду та майже повна конверсія нітроген(II) оксиду – вже при 400°C. Додавання 2% H_2O до реакційної суміші понижуює активність каталізаторів в незначною мірою. При вилученні H_2O з реакційної суміші активність каталізаторів повністю відновлювалась.

Каталізатор складу 5% $\text{In}_2\text{O}_3/7\% \text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2/\text{КА}$ характеризується достатньою вологостійкістю, однак при додаванні сульфур(IV) оксиду в реакційну суміш $\text{N}_2\text{O} + \text{NO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ його активність знизилася: при 550°C конверсія N_2O – 49% і NO – 80%, що може бути пов'язано з блокуванням активних центрів каталізатора

лабільними поверхневими сульфуровмісними сполуками. При видаленні з реакційної суміші пари води і сульфур(IV) оксиду, початкова активність каталізатора повністю відновлюється. Допований паладієм зразок складу 0,1% $\text{Pd}/5\% \text{In}_2\text{O}_3/7\% \text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2/\text{КА}$ виявив високу активність і стійкість до впливу пари води: при 450°C ступінь перетворення N_2O , NO і CO складала 90–99%.

Висновки

Встановлено, що каталітична активність нанесених бінарних Co–In–оксидних каталізаторів в реакції сумісного відновлення N_2O і NO карбон(II) оксидом та вуглеводнями залежить від послідовності введення активних компонентів, природи носія (Al_2O_3 , ZrO_2), кислотних властивостей поверхні каталізатора.

Найвищу активність в процесах відновлення N_2O і NO карбон(II) оксидом виявив каталізатор 5% $\text{In}_2\text{O}_3/5\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (при температурах і 450°C досягаються високі 85–90% конверсії реагентів). Бінарні Co–In–оксидні каталізатори, нанесені на ZrO_2 , характеризуються стійкістю до впливу вологи.

Допування паладієм в кількості 0,1% сприяє зниженню температури перетворення N_2O і NO на 120–180°C, в більшій мірі при використанні CO як відновника. Метали платинової групи характеризуються низькою енергією зв'язку метал–Оксиген, тому атомарний Оксиген, утворений при дисоціативній адсорбції N_2O , що є лімітувальною стадією процесу на каталізаторах такого типу, швидше десорбується з їх поверхні, і реакція перебігає за більш низьких температур. Як відомо, на Pd можуть також активувати-

Таблиця 4

Активність структурованих каталізаторів, нанесених на стільники з каоліно-аеросилогелю (0,5% $\text{N}_2\text{O} + 0,2\% \text{NO} + 1,5\% \text{CO}$ (0,3% C_nH_m); $V = 6000 \text{ год}^{-1}$)

Каталізатор	Конверсія $\text{N}_2\text{O}[\text{NO}]$, %/Т, °С ($T_{50\%}$) для реакційних сумішей:	
	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} + \text{CO}$	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$
10% $\text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2$	30/550 [99/450]	41/550 [71/550]
10% $\text{Co}_x\text{O}_y/8,9\% \text{Al}_2\text{O}_3$	28/550 [99/450]	39/550 [70/550]
7% $\text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2$	80/550 (350) [99/400]	60/550 [99/550]
5% $\text{In}_2\text{O}_3/7\% \text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2$	65/550 (490) [99/500] 58/550 [99/550] ^a	– 49/550 [80/500] ^b
5% $\text{In}_2\text{O}_3/10\% \text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2$	43/550 [99/550] 35/550 [99/500] ^a	– 20/550 [73/500] ^b
0,1% $\text{Pd}/5\% \text{In}_2\text{O}_3/7\% \text{Co}_x\text{O}_y/9\% \text{ZrO}_2$	90/450 (300) [99/450] 90/450 (300) [99/450] ^a	86/500 [90/500] ^b

Примітки: ^a – для реакційної суміші: 0,5% $\text{N}_2\text{O} + 0,2\% \text{NO} + 1,5\% \text{CO} + 2\% \text{H}_2\text{O}$; ^b – для реакційної суміші: 0,5% $\text{N}_2\text{O} + 0,2\% \text{NO} + 1,5\% \text{CO} + 2\% \text{H}_2\text{O} + 0,01\% \text{SO}_2$.

The influence of the composition and method of preparation of supported In-, Co-oxide catalysts on their activity in the reduction of N_2O and NO by carbon monoxide

ся N_2O і CO .

Розроблені гранульовані та структуровані каталізатори складу 0,1% Pd/2,5-5% In_2O_3 /5% Co_3O_4 / ZrO_2 /(КА) виявили високу активність в реакції $N_2O+NO+CO$ (90–99% конверсії N_2O і NO досягаються за температури 450°C), толерантність до впливу вологи та сполук Сульфур.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) // Official Journal of the European Union – 2010. – Vol.L334. – P.17-119.
2. Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: a review // Sci. Total. Environ. – 2010. – Vol.408. – No. 19. – P.3976-3989.
3. Tomasic V. Application of the monoliths in $DeNO_x$ catalysis // Catal. Today. – 2007. – Vol.119. – P.106-113.
4. Cobalt and its compounds in oxidation-reduction processes of environmental catalysis / Orlyk S.M., Myronyuk T.V., Boichuk T.M., Kantserova M.R. // Cobalt: occurrence, uses and properties. – Eds.: Y. Kobayashi, H. Suzuki. – «Chemistry research and application». – New York: NOVA Publishers. – 2013. – P.101-134.
5. Kubačka A., Janas J., Sulikowski B. In/Co-ferrierite: a highly active catalyst for the CH_4 -SCR NO process under presence of steam // Appl. Catal. B. – 2006. – Vol.69. – P.43-48.
6. Орлик С.Н., Миронюк Т.В., Бойчук Т.М. Структурно-функциональный дизайн каталізаторов конверсії оксидів азота(I), (II) // Теорет. експерим. химія. – 2012. – Т.48. – № 2 – С.67-87.
7. Promotional effects and mechanism of second cations on activity and stability of Co-MOR for nitrous oxide decomposition: UV-Vis spectroscopy and EXAFS analysis / Zhang X., Shen Q., He C., Ma C., Liu Z., Hao Z. // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol.226. – P.95-104.
8. Миронюк Т.В., Анич И.Г., Орлик С.Н. Влияние природы носителя и способа приготовления индийсодержащих оксидных каталізаторов на их активність в СКВ NO C_1 – C_4 -углеводородами // Теорет. експерим. химія. – 2007. – Т.43. – № 2. – С.107-111.
9. Бойчук Т.М., Орлик С.Н. Влияние палладия на активність кобальт-церий-цирконийоксидных каталізаторов в реакциях восстановления оксидов азота(I), (II) монооксидом углерода // Теорет. експерим. химія. – 2013. – Т.49. – № 5. – С.300-304.
10. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наукова думка, 1977. – 360 с.
11. High rates of NO and N_2O reduction by CO , CO and hydrocarbon oxidation by O_2 over nano crystalline $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$: catalytic and kinetic studies / Roy S., Marimuthu A., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Catal. B. – 2007. – Vol.71. – P.23-31.
12. Паукунис Е.А. Изучение бифункциональных каталізаторов методами колебательной спектроскопии. – Новосибирск: Изд. отдел ИК СО РАН, Ин-т катализа СО РАН, 2013. – 242 с.
13. Selective catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over alumina-pellet-supported catalysts in the presence of excess oxygen / Liu K., Yu Q., Qin Q., Wang C. // Environ. Technol. – 2018. – Vol.39. – No. 15. – P.1878-1885.
14. Chang K.S., Peng X. NO presence effects on the reduction of N_2O by CO over Al-Pd-Co oxide catalyst // J. Ind. Eng. Chem. – 2010. – Vol.16. – P.455-460.

Надійшла до редакції 21.02.2019

THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND METHOD OF PREPARATION OF SUPPORTED In-, Co-OXIDE CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY IN THE REDUCTION OF N_2O AND NO BY CARBON MONOXIDE

T.M. Boichuk ^{a, b, *}, S.M. Orlyk ^a

^a L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

* e-mail: boichuk_tm@ukr.net

Among the problems of reducing the overall level of environmental pollution, the problem of reducing the content of N_2O and NO in gas emissions from mobile and stationary sources remains one of the most complex and important. The reduction of N_2O by carbon monoxide or hydrocarbons seems to be promising for purification of dilute gas emissions from nitric (I) oxide (<1 vol.% N_2O) which are formed in the production of nitric acid and solid fuel combustion processes. The reduction of the inhibitory effect of oxidizing agents (SO_2 , O_2 , H_2O) is a critical factor in the design of catalysts for $DeNO_x$ processes. Monolithic catalysts of a new generation, related to the so-called structured catalysts, are today the most demanded in the processes of ecological catalysis due to the possibility of a more rational use of active components, the increase in productivity and the decrease in the gas-dynamic resistance of a catalytic reactor. We showed that the activity of binary In-, Co-oxide catalysts in the joint reduction of N_2O and NO by carbon monoxide depends on the nature of the support (Al_2O_3 , ZrO_2), the sequence of the introduction of the active components and the acidic properties of the surface. The deposited In-, Co-oxide catalysts of the zirconium oxide base doped with palladium (0.1%) showed high activity in the joint reduction of N_2O and NO by carbon monoxide: 90–99% conversion of N_2O , NO and CO was achieved at 450°C. The tolerance to the effects of H_2O and SO_2 was observed. The developed palladium-containing indium-cobalt-oxide structured catalysts (on block carriers of a kaolin-aerosilgel honeycomb structure) are characterized by high activity, moisture and sulfur resistance, low content of platinum metals; they can be used for complex purification of waste gases from nitrogen oxides (N_2O , NO_x) and CO .

Keywords: $DeNO_x$; In-Co-oxide catalysts; Al-Zr-oxide carriers; Pd; CO; moisture and sulfur resistance.

REFERENCES

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions, integrated pollution prevention and control. *Official Journal of the European Union*, 2010, vol. L334, pp. 17-119.
2. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: a review. *Science of the Total Environment*, 2010, vol. 408, pp. 3976-3989.
3. Tomasic V. Application of the monoliths in DeNO_x catalysis. *Catalysis Today*, 2007, vol. 119, pp. 106-113.
4. Orlyk S.M., Myronyuk T.V., Boichuk T.M., Kantserova M.R. Cobalt and its compounds in oxidation-reduction processes of environmental catalysis. In: *Cobalt: occurrence, uses and properties*. Y. Kobayashi, H. Suzuki (Eds.). NOVA Publishers, New York, 2013, pp. 101-134.
5. Kubacka A., Janas J., Sulikowski B. In/Co-ferrierite: a highly active catalyst for the CH₄-SCR NO process under presence of steam. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 69, pp. 43-48.
6. Orlik S.N., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Structural functional design of catalysts for conversion of nitrogen(I, II) oxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2012, vol. 48, pp. 73-97.
7. Zhang X., Shen Q., He C., Ma C., Liu Z., Hao Z. Promotional effects and mechanism of second cations on activity and stability of Co-MOR for nitrous oxide decomposition: UV-Vis spectroscopy and EXAFS analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 226, pp. 95-104.
8. Mironyuk T.V., Anich I.G., Orlik S.N. The effect of the carrier nature and the method of preparation of oxide catalysts containing indium on their activity in the selective catalytic reduction of nitrogen monoxide with C₁-C₄ hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2007, vol. 43, pp. 114-118.
9. Boichuk T.M., Orlyk S.M. Effect of palladium on the activity of cobalt-cerium-zirconium oxide catalysts in the reduction of N₂O and NO by carbon monoxide. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2013, vol. 49, pp. 315-319.
10. Golodets G.I., *Geterogenno-kataliticheskie reaktsii s uchastiem molekulyarnogo kisloroda* [Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1977. 360 p. (in Russian).
11. Roy S., Marimuthu A., Hegde M.S., Madras G. High rates of NO and N₂O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O₂ over nano crystalline Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ}: catalytic and kinetic studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 71, pp. 23-31.
12. Paukhtis E.A., *Izuchenie bifunktsionalnykh katalizatorov metodami kolebatelnoi spektroskopii* [Study of bifunctional catalysts using IR spectroscopy]. Institut Kataliza SO RAN Publishers, Novosibirsk, 2013. 242 p. (in Russian).
13. Liu K., Yu Q., Qin Q., Wang C. Selective catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over alumina-pellet-supported catalysts in the presence of excess oxygen. *Environmental Technology*, 2018, vol. 39, pp. 1878-1885.
14. Chang K.S., Peng X. NO presence effects on the reduction of N₂O by CO over Al-Pd-Co oxide catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, vol. 16, pp. 455-460.