

УДК 544.478.1

Селективное восстановление NO алканами C₃ и C₈ на серебряных катализаторах на структурированных носителях Al₂O₃/кордиерит

Н. А. Попович, П. И. Кириенко, С. А. Соловьев, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: natalie.porovych@ukr.net

Обнаружена экстремальная зависимость каталитической активности Ag/Al₂O₃/кордиерит от содержания серебра в процессе СКВ NO пропаном и октаном. Оптимальное содержание Ag больше в случае восстановления октаном (0,5 % мас.) по сравнению с пропаном (0,3 % мас.). Роль серебра состоит в формировании не только окислительно-восстановительных центров, но и дополнительных кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов (NO и C_nH_m).

Ключевые слова: селективное каталитическое восстановление NO, пропан, октан, Ag/Al₂O₃/кордиерит, содержание серебра.

Нейтрализация оксидов азота в выхлопных газах дизельных двигателей и бензиновых, работающих на обедненных топливных смесях, с высоким содержанием кислорода является важной проблемой экологического катализа [1, 2]. Для селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота углеводородами C₃—C₁₀, которые являются продуктами неполного сгорания топлива, широко исследуются серебряно-алюмооксидные катализаторы [3—6]. В работах [7—9] показана эффективность блочных катализаторов сотовой структуры Ag/Al₂O₃/кордиерит в процессе СКВ NO этанолом и бутанолом, которые могут быть компонентами моторного топлива; определено влияние состава катализаторов на их активность.

В настоящей работе изучена роль серебра в составе структурированных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит в процессе СКВ NO пропаном и октаном, т. е. в реакционных смесях, близких по составу к реальным выхлопным газам.

Образцы серебряно-алюмооксидных катализаторов, нанесенных на структурированный носитель из кордиерита, готовили по разработанной методике [7, 8], в соответствии с которой оптимальная концентрация Al₂O₃ составляет 45—50 % мас. Приготовленные катализаторы Ag/Al₂O₃/кордиерит содержали 0,1; 0,3; 0,5 и 1,0 % мас. серебра и 46 % мас. оксида алюминия.

Каталитическую активность образцов в реакции селективного восстановления NO пропаном и октаном характеризовали конверсией NO до N₂/N₂O. Фрагмент блока катализатора (диаметр 8 мм, высота 5 мм) загружали в проточный кварцевый реактор. Исследования проводили с газовой смесью состава (% об.) 0,05NO + 0,2HC₁ (C₃H₈ или C₈H₁₈) + 10,0O₂ + He при объемной скорости потока 48000 ч⁻¹ в присутствии паров воды (2,0 % об.). Анализ NO проводили с помощью газоанализатора с хемиллюминесцентным детектором, других реагентов — хроматографически (ДТП).

Для изучения кислотных свойств активной фазы катализаторов методом ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулярного зонда были приготовлены образцы Ag/Al₂O₃ по аналогичной методике [7, 8], которые содержали 0,2; 0,6 и 1,2 % мас. Ag, что близко по соотношению компонентов к активной фазе исследуемых структурированных катализаторов. Образцы в виде таблеток подвергали предварительной термовакуумной обработке при 400 °С в течение 1 ч, после чего регистрировали фоновый ИК-спектр при комнатной температуре на спектрометре Spectrum One («Perkin Elmer»). Пиридин сорбировали при 50 °С в течение 15 мин. Физически адсорбированный пиридин удаляли вакуумированием при этой же температуре. ИК-спектры регистрировали при комнатной темпе-

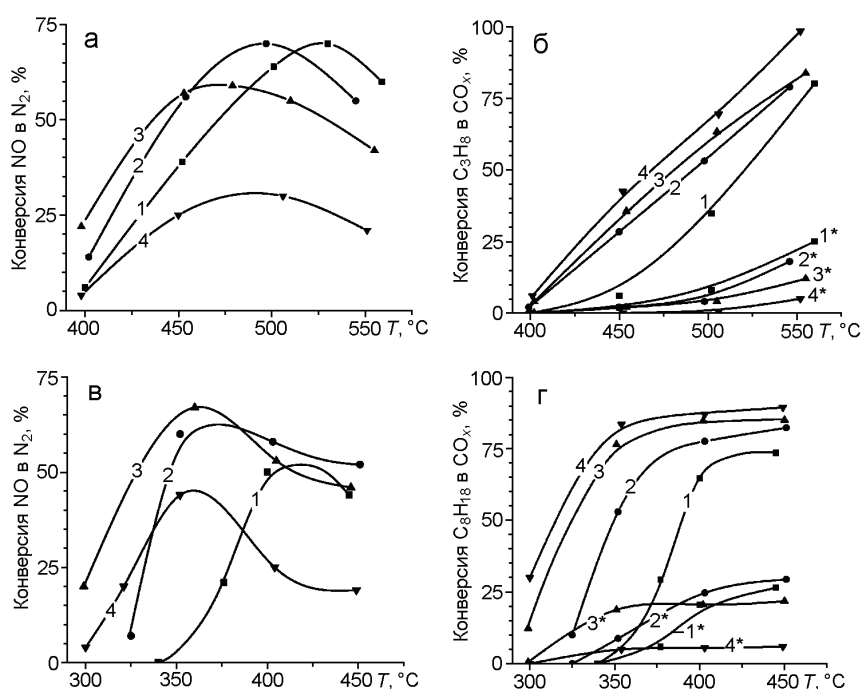


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии NO и C_nH_m в процессе СКВ пропаном (а, б) и октаном (в, г) на катализаторах Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит с содержанием серебра 0,1 (1), 0,3 (2), 0,5 (3) и 1,0 % мас. (4) (* — конверсия восстановителя до СО).

ратуре после десорбции пиридина с вакуумированием при 150, 250 и 350 °С.

Зависимости конверсии NO от температуры для исследованных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит описываются типичными для процесса СКВ куполообразными кривыми (рис. 1, а, в), снижение превращения NO при определенных температурах обусловлено увеличением скорости реакции глубокого окисления алкана кислородом (без его участия в процессе восстановления монооксида азота). Увеличение концентрации серебра от 0,1 до 0,3 % мас. в составе катализаторов приводит к понижению температуры достигнутой конверсии NO (70 %) на 35 °С (с 530 до 495 °С) в процессе СКВ пропаном. При повышении содержания Ag до 0,5 % мас. наблюдается уменьшение конверсии NO до 59 % при 460 °С; при содержании серебра 1,0 % мас. происходит дальнейшее снижение активности катализатора (30 % конверсия NO при 490 °С). В процессе СКВ пропаном наибольшие значения конверсии NO достигаются при содержании серебра 0,3 % мас. в составе катализаторов Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит. На рис. 1, б приведены температурные зависимости конверсии пропана в процессе СКВ NO до оксидов углерода — $\Sigma(CO_2 + CO)$ и CO. Как видно, с увеличением содержания серебра увеличивается конверсия C₃H₈ до CO_x (CO₂ + CO) при одновременном уменьшении количества CO в продуктах реакции.

В процессе СКВ NO октаном (рис. 1, в) наблюдается подобная зависимость активности катализаторов от содержания серебра, при этом температуры начала восстановления и достижения высоких конверсий NO ниже на 80—100 °С. Так, на наиболее активном катализаторе, содержащем 0,5 % мас. серебра, конверсия NO в N₂ достигает 66 % в интервале температур 350—370 °С. Известно, что теплота адсорбции нормальных алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле [10, 11], поэтому восстановление NO октаном при более низких температурах может быть обусловлено меньшим влиянием конкурирующей адсорбции NO (и H₂O). Кроме того, реакционная способность C₈H₁₈ выше, чем C₃H₈, что обусловлено уменьшением энергии разрыва связи C_nH_{2n+1}—H с удлинением углеродной цепи молекулы в ряду нормальных алканов [12]. Подтверждением этого является различие температур окисления октана и пропана до CO и CO₂; так, степень превращения C₈H₁₈ составляет 50 % при температуре 325 °С, а C₃H₈ — 25 % при 435 °С в присутствии катализатора 0,5 %Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит (при 50 % конверсии NO (рис. 1, кривая 3)). Это может свидетельствовать о том, что лимитирующая стадия процесса включает стадию активации восстановителя путем разрыва связи C_nH_{2n+1}—H [2].

В таблице приведены значения конверсии NO в процессе СКВ на катализаторах Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит с разным содержанием серебра при тем-

Влияние содержания серебра в составе катализаторов Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит на их активность в процессе селективного восстановления NO (0,05 % об. NO + 0,2 % об. HC₁ + 10,0 % об. O₂ + 2,0 % об. H₂O в He, 48000 ч⁻¹)

Содержание Ag, % мас.	Конверсия NO в СКВ, %	
	пропаном (495 °С)	октаном (360 °С)
0,1	62	7
0,3	70	61
0,5	57	67
1,0	30	45

пературе максимально достигнутой конверсии (495 °С при восстановлении пропаном, 360 °С — октаном). Как видно, активность катализаторов возрастает при увеличении концентрации серебра от 0,1 до 0,3 % мас. (в случае C₃H₈) и до 0,5 % мас. (в случае C₈H₁₈), а затем убывает. Активность катализаторов в зависимости от содержания Ag в процессе СКВ NO пропаном уменьшается в ряду 0,3 % > 0,1 % > 0,5 % > 1,0 %, октаном — 0,5 % > 0,3 % > 0,1 % > 1,0 %.

Экстремальная зависимость активности катализаторов от содержания серебра может быть обусловлена его присутствием в различных формах — изолированные катионы Ag⁺, кластеры Ag_n^{δ+} (n ≤ 8) и наночастицы металлического серебра Ag⁰. В работах [8, 9] показано, что с повышением содержания серебра в составе катализаторов (0,1—2,0 %) Ag/(45—48 %) Al₂O₃/кордиерит образуются кластеры большего размера и увеличивается доля металлических наночастиц. Поэтому снижение СКВ-активности катализаторов Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит при увеличении содержания серебра до 1,0 % мас. как в случае восстановления NO пропаном (уменьшение максимальной конверсии NO от 70 до 30 %), так и в случае восстановления NO октаном (от 67 до 45 %) можно объяснить протеканием реакции глубокого окисления алкана кислородом на металлических наночастицах Ag⁰ практически без участия углеводорода в процессе восстановления NO.

Для оценки кислотных характеристик поверхности серебряно-алюмооксидных катализаторов с различным содержанием Ag образцы изучены методом ИК-спектроскопии с использованием молекулы-зонда пиридина. В ИК-спектрах (рис. 2) различимы полосы, соответствующие пиридину, координационно связанному (1625, 1615, 1456 и 1450 см⁻¹) с поверхностными кислотными центрами Льюиса [13]. Полосы поглощения при 1456 и 1625 см⁻¹ отвечают ЛКЦ, образованным с участием катионов Ag⁺ и заря-

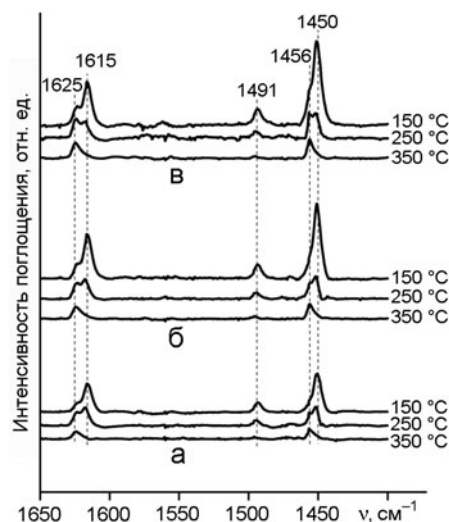


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного пиридина на образцах Ag/Al₂O₃ с содержанием серебра 0,2 (а), 0,6 (б) и 1,2 % мас. (в) после термовакуумирования при указанных температурах.

женных нанокластеров серебра (Ag_n^{δ+}) на поверхности оксида алюминия [9, 14]. Малоинтенсивная полоса (1491 см⁻¹) может быть отнесена как к координационно связанному пиридину, так и к ионам пиридиния [13]. При увеличении содержания серебра в катализаторе от 0,2 до 0,6 % мас. (рис. 2, а, б) интегральная интенсивность полос в ИК-спектрах увеличивается вдвое, при дальнейшем росте содержания Ag до 1,2 % мас. увеличивается незначительно (рис. 2, в). Это обусловлено тем, что при повышении содержания серебра в катализаторе от 0,6 до 1,2 % мас. образуются кластеры большего размера и наночастицы металлического серебра [8], поэтому количество Ag-содержащих ЛКЦ практически не изменяется.

В процессе катализа на кластерах и наночастицах серебра происходит хемосорбция кислорода с образованием сильного поверхностного основания [15]. Другими словами, на окисленной поверхности серебра присутствует сопряженная кислотно-основная пара Льюиса (Ag^{δ+}·Ag^{δ+}—O^{2δ-}), на которой происходит парциальное окисление углеводородного восстановителя с образованием поверхностных оксигенатов (енолят- и ацетат-ионов) [9, 16]. Молекулы NO могут адсорбироваться как на Ag-содержащих ЛКЦ, так и на координационно-ненасыщенных атомах алюминия с образованием нитратных аддуктов [17]. Адсорбированные на серебряносодержащих ЛКЦ оксигенаты взаимодействуют с нитратными аддуктами, образуя промежуточные нитроорганические соединения (R—NO_x).

Активация алканов и разложение R—NO_x может сопровождаться разрывом C—C-связи и образованием новых углеводородных фрагментов, которые доокисляются до CO_x и H₂O либо образуют реакционноспособные оксигенаты — интермедиаты процесса СКВ. Следовательно, чем больше число атомов углерода в молекуле алкана, тем большее количество хемосорбированного на серебре кислорода необходимо для образования реакционноспособных интермедиатов. Поэтому в процессе СКВ NO октаном большую активность проявил катализатор с большим содержанием серебра (0,5 %Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит), чем при восстановлении пропаном (0,3 % мас. Ag).

Аналогичную зависимость увеличения оптимального содержания серебра в катализаторе Ag/Al₂O₃/кордиерит с увеличением количества углеродных атомов в молекуле восстановителя наблюдали ранее при селективном восстановлении NO этанолом и бутанолом [9]. Однако спирты характеризуются большей реакционной способностью по сравнению с углеводородами в процессе селективного восстановления NO на катализаторах Ag/Al₂O₃/кордиерит (конверсия NO >90 % достигается в интервале температур 250—440 °C [9]). По-видимому, активация углеводородов с образованием реакционноспособных интермедиатов (енолов и ацетатов) на серебряносодержащих центрах требует более высоких температур для процесса СКВ алканами по сравнению со спиртами.

Таким образом, роль серебра заключается в формировании окислительно-восстановительных и кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов. Оптимальное содержание серебра в катализаторе Ag/46 %Al₂O₃/кордиерит процесса СКВ NO алканами возрастает с увеличением углеродной цепи молекулы восстановителя и составляет 0,3 % мас. Ag при восстановлении пропаном и 0,5 % мас. — октаном. Разработанные структурированные катализаторы Ag/Al₂O₃/кордиерит проявляют высокую активность в процессе СКВ NO алканами C₃, C₈ в реакционных смесях, близких по составу к выхлопным газам дизельных двигателей и бензиновых, работающих на обедненных топливных смесях.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства» (0114U000942).

Литература

1. Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S. // *Sci. Total Environ.* — 2010. — **408**. — P. 3976—3989.
2. Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Бойчук Т. М. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2012. — **48**, № 2 — С. 67—87. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 2. — P. 73—97 (Engl. Transl.)].
3. Burch R. // *Catal. Rev. Sci. and Eng.* — 2004. — **46**. — P. 271—334.
4. Shimizu K., Sawabe K., Satsuma A. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2011. — **1**. — P. 331—341.
5. Chaieb T., Delannoy L., Louis C., Thomas C. // *Appl. Catal. B.* — 2013. — **142/143**. — P. 780—784.
6. Kannisto H., Arve K., Pingel T. et al. // *Catal. Sci. and Technol.* — 2013. — **3**. — P. 644—653.
7. Пат. 85669 Україна, МПК В 01 J 23/50, В 01 D 53/54 (2006.01). Спосіб виготовлення катализатора для очистки газових сумішей від оксидів азоту / С. О. Соловйов, П. І. Кирієнко, Н. О. Попович, Я. П. Курилець. — Опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.
8. Popovych N., Kiriienko P., Soloviev S., Orlyk S. // *Catal. Today.* — 2012. — **191**. — P. 38—41.
9. Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2013. — **140/141**. — P. 691—699.
10. Shimizu K., Shibata J., Yoshida H. et al. // *Ibid.* — 2001. — **30**. — P. 151—162.
11. Arik I. C., Denayer J. F., Baron G. V. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2003. — **60**. — P. 111—124.
12. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. — К. : Наук. думка, 1978.
13. Паукитис Е. А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. — Новосибирск : Наука, 1992.
14. Пестряков А. Н., Давыдов А. А. // *Кинетика и катализ.* — 1994. — **35**, № 2. — С. 279—281.
15. Воронова Г. А., Водянкина О. В., Белоусова В. Н. и др. // Там же. — 2003. — **44**, № 5. — С. 713—717.
16. Yu Y., He H., Feng Q. // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — **107**. — P. 13090—13092.
17. Zhang X., He H., Gao H., Yu Y. // *Spectrochim. acta A.* — 2008. — **71**. — P. 1446—1451.

Поступила в редакцию 25 февраля 2015 г.

Селективне відновлення NO алканами C₃ і C₈ на срібних каталізаторах на структурованих носіях Al₂O₃/кордієрит

Н. О. Попович, П. І. Кириченко, С. О. Соловйов, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: natalie.popovych@ukr.net

Виявлено екстремальну залежність каталітичної активності Ag/Al₂O₃/кордієрит від вмісту срібла в процесі СКВ NO пропаном і октаном. Оптимальний вміст Ag більше при відновленні октаном (0,5 % мас.) у порівнянні з пропаном (0,3 % мас.). Роль срібла полягає у формуванні не тільки окиснювально-відновних центрів, а й додаткових кислотних центрів Льюїса, на яких відбувається активація реагентів (NO і C_nH_m).

Ключові слова: селективне каталітичне відновлення NO, пропан, октан, Ag/Al₂O₃/кордієрит, вміст срібла.

Selective Reduction of NO with C₃, C₈ Alkanes on Silver Catalysts over Structured Carriers Al₂O₃/Cordierite

N. O. Popovych, P. I. Kyriienko, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: natalie.popovych@ukr.net

Extreme dependence of the catalytic activity of Ag/Al₂O₃/cordierite on silver loading in the SCR of NO with propane and octane is observed. Optimal Ag content is higher in the reduction with octane (0.5 wt.%) than propane (0.3 wt.%). The role of silver consists in the formation of both redox sites and additional Lewis acid sites, on which reactants (NO and C_nH_m) are activated.

Key words: selective catalytic reduction of NO, propane, octane, Ag/Al₂O₃/cordierite, silver loading.