

УДК 544.2; 544.032; 544.478.1

## Влияние структурно-размерных и кислотных характеристик иерархических цеолитов типа BEA и MOR на их активность в реакциях каталитического восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом

Е. М. Конышева, Т. М. Бойчук, А. В. Швец

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

*Иерархические алюмосиликатные цеолиты структурных типов BEA с морфологией агрегированных наночастиц и MOR с морфологией нанослоев характеризуются высокой концентрацией кислотных центров Бренстеда и Льюиса, локализованных на достаточно развитой поверхности мезопор. Водородные формы исходных и модифицированных оксидом индия цеолитов BEA и MOR проявляют каталитическую активность в реакциях совместного восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом.*

**Ключевые слова:** иерархические цеолиты, кислотность, нанослои, наностержни, оксиды азота(I, II), восстановление,  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Алюмосиликатные цеолиты широко используются как кислотно-основные катализаторы во многих промышленных процессах [1—4]. Их каталитическая активность зависит от сочетания нескольких факторов — типа структуры цеолита, природы и концентрации введенных гетероэлементов, распределения каталитически активных центров, их силы и устойчивости [5]. В последние два десятилетия разработан ряд методов синтеза цеолитов с развитой внешней поверхностью и, соответственно, высокой доступностью активных центров. Одним из перспективных подходов является формирование стабильных цеолитных нанослоев толщиной в одну или несколько элементарных ячеек с использованием в роли темплатов поверхностно-активных органических веществ определенного строения (так называемые Gemini type SDA) [6, 7]. Такие молекулы могут формировать мицеллы, выступающие структуронаправляющими агентами (темплатами) для формирования не только цеолитов с морфологией нанослоев (2D-наночастицы), но и наночастиц (условно 0D-наночастицы) или наностержней (1D-наночастицы). С использованием подобного подхода получены мезофазные материалы, содержащие кристаллические наночастицы различных структурных типов (MFI, MTW, BEA, MRE) [8, 9]. Такие цеолитные материалы, часто называемые иерархическими, по своим адсорбционным харак-

теристикам существенно отличаются от обычных (3D) цеолитов, в частности характеризуются развитой внешней поверхностью и более высокой доступностью активных центров, в результате чего проявляют высокую каталитическую активность в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях [10].

Создание новых стабильных в работе каталитических систем для удаления оксидов азота путем их восстановления до молекулярного азота в обогащенной кислородом среде (СКВ-процесс) в настоящее время является предметом интенсивных исследований как эффективного метода элиминирования эмиссии  $\text{NO}_x$  [11—13]. Актуальным остается поиск катализаторов и выяснение условий совместного восстановления оксидов азота (I, II) легкими углеводородами. Для восстановления оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) в окислительной атмосфере высокой влажности предложены влагоустойчивые индийсодержащие катализаторы [14, 15].

Известно, что для проявления СКВ-активности важна кислотность поверхности как цеолитных, так и оксидных катализаторов, в частности цирконийоксидных [12, 16]. Влияние кислотных свойств поверхности цеолитных и алюмооксидных катализаторов, содержащих оксиды индия и кобальта, на активность в реакциях  $\text{deNO}_x$  исследовано в работах [13, 17, 18].

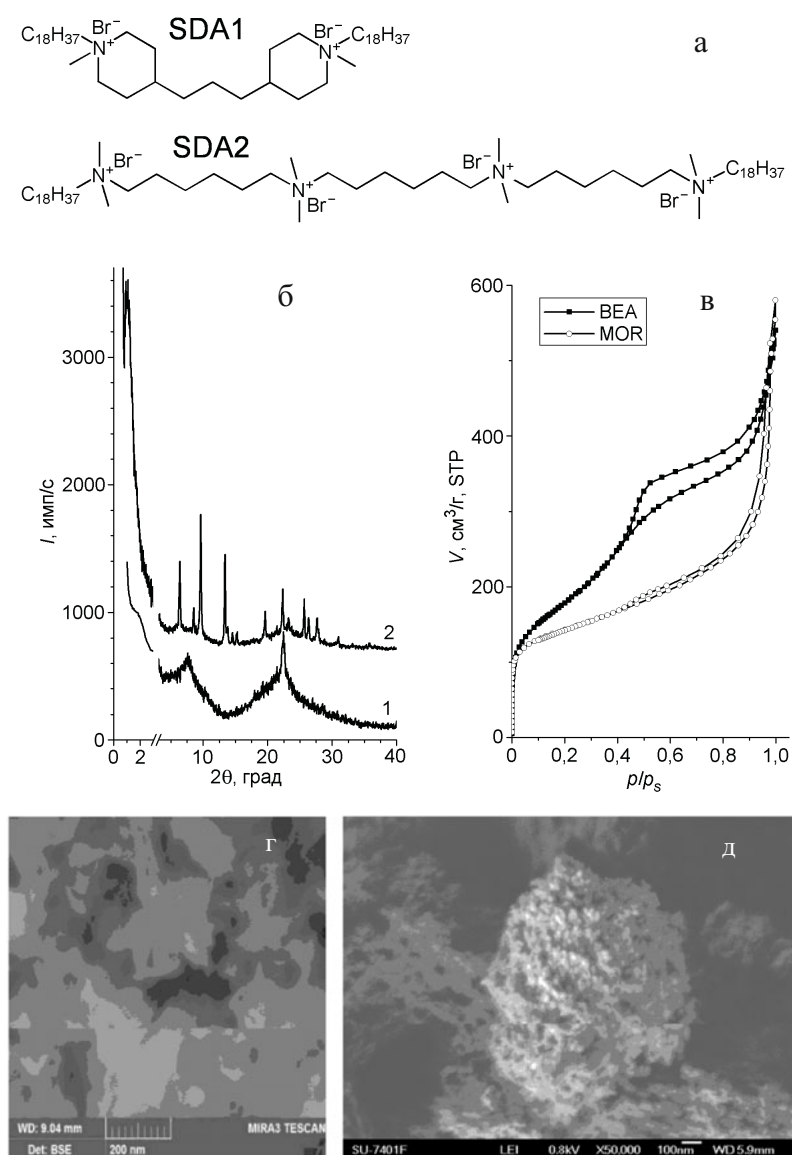


Рис. 1. Структуры темплатов 1 и 2 (а), дифрактограммы (б), изотермы адсорбции  $N_2$  (в) и СЭМ-изображения (г, д) цеолитов MOR и BEA.

В настоящей работе представлены результаты изучения морфологии, структурно-сорбционных и кислотных характеристик поверхности исходных и модифицированных оксидом индия иерархических цеолитов BEA и MOR, а также их активности в реакциях совместного восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом, в том числе в условиях СКВ-процесса и в присутствии паров воды.

Получение структуронаправляющего агента (SDA) проводили с использованием ранее опубликованных методик [6] с некоторыми изменениями в зависимости от природы используемых прекурсоров. SDA1 (рис. 1, а) синтезирован в одну стадию алкилированием соответствующего амина (4,4'-триме-

тилен-бис-(1-метилпиперидин), «Aldrich», 98 %) 1-бромooктадеканом («Aldrich», 97 %). Как правило, 0,1 моль амина и 0,22 моль 1-бромooктадекана растворяли в смеси 300 мл ацетонитрила и 300 мл толуола. Выпавший в осадок кристаллический твердый продукт — SDA1. SDA2 (рис. 1, а) получен по двухстадийной схеме. На первой стадии проводилось алкилирование избытка амина (0,3 моль N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександиамина, «Aldrich», 99 %) расчетным количеством (0,1 моль) 1,6-дибромгексана («Aldrich», 96 %). Затем 0,05 моль полученного прекурсора были алкилированы избытком 1-бромooктадекана. Выделенный осадок — SDA2.

Синтез иерархических цеолитов проводили с использованием SDA, приведенных на рис. 1, а. Мольный состав реакционной смеси  $24\text{SiO}_2 : (0,5\text{—}2,0)\text{AlO}_{1,5} : (4,75\text{—}5,90)\text{Na}_2\text{O} : (0,9\text{—}2,0)\text{SDABr}_x : 1706\text{H}_2\text{O} : 192\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Как правило, рассчитанное количество изопропилата алюминия («Fluka», 98 %) подвергали гидролизу в водном растворе с переменной концентрацией  $\text{SDABr}_x$  и гидроксида натрия в закрытой емкости объемом 30 мл («Nalgene»). Затем добавляли тетраэтилоксиорто-силикат («Aldrich», 98 %) и смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин. После этого рассчитанное количество этанола добавляли к полученной смеси. Реакционную смесь выдерживали в герметичной емкости в течение 12—14 ч при температуре 65 °С и перемешивании, затем помещали в стальной автоклав с герметичным тефлоновым вкладышем, в котором проводили гидротермальную обработку в течение 5—20 сут при 150 °С и постоянном перемешивании со скоростью 60 об/мин. Осадок, образующийся после гидротермальной обработки, фильтровали, промывали 2 раза водой, спиртом и сушили при комнатной температуре в течение 1 сут, прокаливали для удаления темплат при температуре 600 °С в течение 6 ч с шагом подъема температуры 5 °С/мин.

Фазовый состав полученных материалов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «D8 ADVANCE» («Bruker») с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta = 3^\circ\text{—}45^\circ$  с шагом  $2\theta = 0,03^\circ$ . Растровые электронные микрофотографии регистрировали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 mm<sup>2</sup>, при ускоряющем напряжении 5—20 кВ. Адсорбционные свойства материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, используя анализатор пористых материалов «Soptomatic-1990». Перед проведением измерений адсорбции все образцы были дегазированы при 300 °С при давлении 0,001 Па. Распределение микропор по размерам рассчитывали, используя метод Saito — Foley для расчета размера цилиндрических пор, внешнюю поверхность образцов рассчитывали методом t-plot, удельную поверхность — по уравнению БЭТ, диаметр мезопор определяли по методу ВЛН.

Кислотные свойства исследовали методом ступенчатой десорбции пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина как спектральных зондов с ИК-спектроскопическим контролем («Spectrum One», «Perkin-Elmer») в диапазоне 1250—4000 см<sup>-1</sup>. Таблетки массой 2—9 мг и площадью 0,64 мм<sup>2</sup> прессовали из исследуемых образцов без связующего. 2,6-Ди-*трет*-бутилпиридин использовали как зонд для

оценки концентрации кислотных центров, локализованных вне микропор иерархических цеолитов. Адсорбция пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина проходила 15 мин при 150 °С, десорбция — до остаточного равновесного давления менее 1 Па при ступенчатом подъеме температуры вакуумирования. Запись ИК-спектров проводили при комнатной температуре. Концентрацию кислотных центров рассчитывали по методике [19].

Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  до азота и определяли в проточной установке с безградиентным кварцевым реактором при атмосферном давлении в интервале температур 150—600 °С. Использовали реакционные смеси состава (% об.) 0,5 %  $\text{N}_2\text{O}$  + 0,2 %  $\text{NO}$  + 0,3 %  $\text{C}_3\text{H}_6$  (+ 5 %  $\text{O}_2$ ). Объемная скорость газового потока составляла 6000 ч<sup>-1</sup>. При исследовании каталитической активности катализаторов в присутствии паров воды реакционную смесь пропускали через сатуратор с водой при 20 °С со скоростью 100 мл/мин (достигали насыщения газа до 2 % об.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Тестируемый образец (фракция 1—3 мм) перед испытанием прогревали в потоке гелия при 550 °С в течение 1 ч. Композиции на основе H-форм цеолитов, содержащих активный компонент  $\text{In}_2\text{O}_3$ , приготовлены пропиткой носителя раствором азотнокислого индия с последующей сушкой на воздухе при 120 °С и прокаливанием при 600 °С.

Дифрактограммы исследуемых в работе цеолитов приведены на рис. 1, б. В них присутствуют как рефлексы в области средних углов, свидетельствующие об образовании цеолитных фаз MOR и BEA, так и рефлексы в области малых углов. Следует отметить, что фаза MOR характеризуется высокой кристалличностью, тогда как BEA — относительно низкой, наблюдаемые рефлексы уширены, пики более низкой интенсивности не обнаруживаются. Малоугловой рефлекс для морденита интенсивный и четко очерченный, тогда как для цеолита BEA наблюдается только слабовыраженное плечо.

Для цеолитов структурного типа BEA, синтезированных при использовании SDA1, характерна морфология ультратонких нанослоев (наночешуек) с планарным размером до 150 нм (рис. 1, в). Принимая во внимание размер гидрофильного участка темплат, а также положение слабовыраженного малоуглового рефлекса на дифрактограмме, можно предположить, что наблюдаемая толщина слоев (до 10 нм) отражает упаковку части ультратонких чешуек в сэндвичевые структуры. Вместе с тем электронная микрофотография показывает очень высокую дисперсность материала и наличие значительного межчастичного пространства.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики иерархических цеолитов H-MOR и H-BEA

Образец	Si/Al	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{мезо}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$D_{\text{мезо}}, \text{нм}$
H-MOR	13,3	520	290	0,09	0,98	1,07	48
H-BEA	20	650	600	0,03	0,81	0,84	30; 50

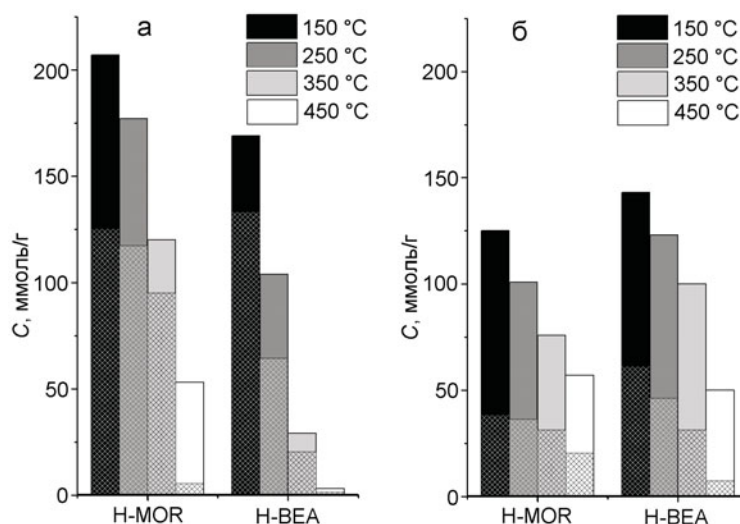


Рис. 2. Концентрация кислотных центров Бренстеда (а) и Льюиса (б) иерархических цеолитов разных типов, определенная по адсорбции пиридина и 2,6-ди-*tert*-бутилпиридина (заштрихованная часть столбца).

Для цеолитов структурного типа MOR, синтезированных при использовании SDA2, наночастицы имеют морфологию наностержней со средним диаметром около 10 нм и длиной 60—100 нм (рис. 1, д). Материал достаточно неоднороден, упаковка наностержней большей частью разупорядоченная, однако часть фазы представляет собой плотно упакованные ориентированные жгуты из параллельно размещенных стержней. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (результаты не приведены) показывает, что каждая из частичек состоит из кристаллических наностержней ~10 нм в диаметре и более 60 нм в длину и цеолитные 12-членные каналы (вдоль оси *c*) размещены вдоль стержней. Наличие таких агломератов, вероятно, и обуславливает присутствие в дифрактограмме малоуглового рефлекса с межплоскостным расстоянием 8,57 нм, близким к параметру элементарной ячейки (8,66 нм) при плотной гексагональной упаковке однородных стержней диаметром около 10 нм. Как и в предыдущем случае, материал обладает значительным межчастичным пространством.

Изотермы адсорбции азота для обоих образцов исследованных иерархических цеолитов (MOR с морфологией наностержней и BEA с морфологией нанослоев) относятся к I типу согласно классификации ИЮПАК (рис. 1, в) и типичны для материалов, сочетающих наличие микро- и мезопор. Хотя общий объем пор для обоих материалов достигает более 0,84 см<sup>3</sup>/г, объем микропор существенно занижен по сравнению с массивными цеолитами соответствующих структурных типов, в особенности для цеолита со структурой BEA (табл. 1).  $S_{\text{БЭТ}}$  для исследуемых образцов находится в пределах 520—650 м<sup>2</sup>/г, вместе с тем вычисленная по методу t-plot поверхность мезопор достигает величин 290 и 600 м<sup>2</sup>/г для MOR и BEA соответственно. Совокупность адсорбционных характеристик вместе с результатами рентгенофазового анализа и исследования методом сканирующей электронной микроскопии подтверждает иерархический характер полученных цеолитных материалов. Аномально низкое значение объема микропор для цеолита структурного типа BEA, вероятно, обусловлено тем, что адсорбция азота в открытых микропорах ультра-

Таблица 2

Активность катализаторов в реакции восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом при 550 °С (0,5 % N<sub>2</sub>O + 0,2 % NO + 0,3 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (+ 5 % O<sub>2</sub>) (+ 2 % H<sub>2</sub>O); V = 6000 ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	Конверсия N <sub>2</sub> O/NO, % для реакционных смесей		
	N <sub>2</sub> O + NO + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> O + NO + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O + NO + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O
H-BEA	64/71	56/98	47/60
H-MOR	33/75	20/60	25/55
5 % In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-BEA	73/69	37/98	65/64
5 % In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-MOR	34/77	18/80	25/87
2 % In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-BEA [13]	—	/10*	—
2,7 % In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ZSM-5 [21]	—	/92*	/15*
5 % In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [14]	—	—	75**

\* Конверсия NO для реакционной смеси 0,1 % NO + 0,1 % CH<sub>4</sub> + 10 % O<sub>2</sub> + (8 % H<sub>2</sub>O) при 550 °С; \*\* конверсия NO для реакционной смеси 0,09 % NO + 0,009 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 10 % O<sub>2</sub> + 10 % H<sub>2</sub>O при 450 °С.

тонких слоев протекает не по механизму объемного заполнения (ТОЗМ), а по механизму полислоного заполнения (теория полимолекулярной адсорбции ВЕТ). Другими словами, такие микропоры вследствие существенно сниженного адсорбционного потенциала можно рассматривать как шероховатости поверхности мезопор.

Исследование концентрации и силы кислотных центров в иерархических цеолитах со структурой BEA методом спектральных зондов (пиридин и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин) с ИК-спектроскопическим контролем в интервале температур 150—450 °С показало, что общая концентрация кислотных центров хорошо коррелирует с содержанием алюминия в образце и составляет около 210 ммоль/г (рис. 2). При этом соотношение концентраций кислотных центров Льюиса и Бренстеда составляет ~1,2 ± 0,1. Тенденция к уменьшению этого соотношения при увеличении температуры откачки пиридина может отражать не столько большую силу кислотных центров Льюиса, сколько преобразование центров Бренстеда в центры Льюиса вследствие разрыва связи Al—O в мостиковых гидроксильных группах. Доступность кислотных центров обоих типов, определенная сопоставлением количества удерживаемых пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, может достигать 80 %. Следует при этом заметить, что концентрация кислотных центров Льюиса, определенная по адсорбции 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, является сильно заниженной и не может отражать их реальную концентрацию. Обусловлено это недоступностью части кислотных центров Льюиса, размещенных на участках с

высокой кривизной поверхности, вследствие экранирования неподеленной электронной пары азота объемными ди-*трет*-бутильными заместителями [19].

Для образцов цеолита MOR с морфологией наностержней диаметром около 10 нм доступность центров была существенно ниже — около 60 %, а их сила несколько выше (около трети кислотных центров Бренстеда и половины кислотных центров Льюиса удерживали пиридин даже при 450 °С). Кроме того, тенденция к преобразованию центров Бренстеда в центры Льюиса была значительно менее выраженной, что отражает более высокую стабильность кислотных центров в мордените по сравнению с цеолитами структурного типа BEA.

Результаты тестирования каталитической активности образцов представлены в табл. 2. Водородная форма иерархического цеолита BEA проявляет активность в исследуемой реакции: при 550 °С достигается 71 % конверсия NO и 64 % N<sub>2</sub>O. Водородная форма иерархического цеолита MOR проявляет меньшую активность относительно закиси азота, но большую по отношению к NO: 75 % конверсия NO и 33 % N<sub>2</sub>O. В условиях СКВ-процесса на цеолите H-BEA степень превращения закиси азота незначительно снижается, при 550 °С она составляет 56 %, тогда как конверсия монооксида азота возрастает до 98 %. В присутствии влаги в реакционной смеси (N<sub>2</sub>O + NO + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 2 % H<sub>2</sub>O) конверсия закиси азота и монооксида азота составляет 47 и 60 % соответственно. Каталитическая активность цеолита H-MOR в присутствии избыточных количеств кислорода или паров воды также снижается: конверсия

$N_2O$  составляет 20—25 %, конверсия  $NO$  — 60—55 %.

Известно, что закись азота может активироваться на кислотных центрах Бренстеда, активация углеводородов осуществляется с участием атомарного кислорода и кислотных центров катализатора [12, 20]. Меньшая активность H-MOR в конверсии закиси азота, возможно, обусловлена меньшей доступностью кислотных центров Бренстеда.

Для повышения активности и влагуостойчивости цеолитные катализаторы допировали оксидом индия. На катализаторе состава 5 %  $In_2O_3/H$ -BEA при температуре 550 °C достигаются 73 и 69 % конверсии  $N_2O$  и  $NO$  соответственно. В условиях СКВ-процесса конверсия закиси азота при этой температуре составляет лишь 37 %, а конверсия  $NO$  — 98 %. Механизм селективного восстановления  $NO$  углеводородами на индийсодержащих цеолитных и алюмооксидных катализаторах обсуждается в работах [13, 14, 21]. Для активации реагентов важна бифункциональность катализатора, т. е. наличие редокс- и кислотных центров ( $H^+$  и  $(InO)^+$ ). По-видимому, в условиях проведенного эксперимента молекулярный кислород конкурирует с закисью азота за активные центры катализатора (протонодонорные центры цеолита), в результате конверсия  $N_2O$  снижается, а  $NO$  — возрастает. В присутствии влаги на данном образце достигаются более высокие (65—64 %) степени превращения оксидов азота(I, II) при 550 °C в сравнении с H-BEA. На образце 5 %  $In_2O_3/H$ -MOR достигается 77 % конверсия монооксида азота и 34 % конверсия закиси азота. В условиях СКВ-процесса конверсия  $NO$  несколько возрастает (80 %), конверсия  $N_2O$  составляет лишь 18 %. В присутствии паров воды наблюдается увеличение активности катализатора по отношению к  $NO$ : конверсия возрастает с 77 до 87 %.

Повышение активности индийсодержащих оксидных катализаторов в СКВ  $NO$  метаном и пропиленом в присутствии влаги показано в работах [14, 21—23]. Для влагуостойчивости катализаторов важно количество введенного индия, в частности для нанесенных катализаторов содержание  $In_2O_3$  должно быть не менее 5 % [14]. По-видимому, присутствие  $H_2O$  в реакционной смеси способствует подавлению нежелательной реакции окисления пропилена кислородом, в результате чего  $C_3H_6$  расходуется на восстановление  $NO$  и  $N_2O$  до  $N_2$ , а также удалению поверхностных углеродсодержащих соединений, которые блокируют каталитически активные центры.

Сопоставляя полученные данные по активности индийсодержащих иерархических цеолитов H-BEA и H-MOR в изученных реакциях, можно говорить о перспективности иерархических цеолитных катали-

заторов типа BEA, которые показали значительную активность в совместном превращении  $NO$  и  $N_2O$ , в том числе в присутствии влаги. На наиболее активном образце 5 %  $In_2O_3/H$ -BEA в реакции совместного восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом при температуре 550 °C достигаются 73 и 69 % конверсии  $N_2O$  и  $NO$  соответственно (65—64 % в присутствии паров воды) благодаря большей концентрации доступных поверхностных кислотных центров Бренстеда, которые являются центрами активации как углеводорода-восстановителя, так и закиси азота.

Таким образом, с использованием поликатионных ПАВ различного строения получены иерархические материалы, содержащие кристаллические наночастицы структурных типов BEA и MOR различной морфологии. По своим адсорбционным характеристикам исследуемые материалы существенно отличаются от обычных (3D) цеолитов, в частности характеризуются развитой внешней поверхностью и более высокой доступностью активных центров.

Водородные формы исходных цеолитов BEA и MOR проявляют активность в реакциях совместного восстановления оксидов азота(I, II) пропиленом, в том числе в условиях СКВ-процесса и в присутствии паров воды. Модифицирование цеолитов оксидом индия повышает их каталитическую активность в присутствии паров воды и конверсию монооксида азота в условиях СКВ-процесса.

### Литература

1. Sherman J. D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 1999. — **96**. — P. 3471.
2. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions, and applications / Eds. J. Čejka, A. Corma, S. Zones. — Weinheim : John Wiley & Sons, 2010.
3. Introduction to zeolite science and practice / Ed. by J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth. — Amsterdam, etc. : Elsevier, 2007. — (Stud. Surface Sci. and Catal.; Vol. 168).
4. Corma A. // Chem. Rev. — 1997. — **97**. — P. 2373.
5. Čejka J., Centi G., Perez-Pariente J., Roth W. J. // Catal. Today. — 2012. — **179**. — P. 2—15.
6. Na K., Park W., Seo Y., Ryoo R. // Chem. Mater. — 2011. — **23**. — P. 1273.
7. Kim J., Park W., Ryoo R. // ACS Catal. — 2011. — **1**. — P. 337.
8. Park W., Yu D., Na K. et al. // Chem. Mater. — 2011. — **23**. — P. 5131—5137.
9. Verheyen E., Jo C., Kurttepelii M. et al. // J. Catal. — 2013. — **300**. — P. 70—80.
10. Roth W. J., Čejka J. // Catal. Sci. and Technol. — 2011. — **1**. — P. 43.
11. Lonyi F., Solt H. E., Vallyon J. et al. // Appl. Catal. B. — 2012. — **117/118**. — P. 212—223.
12. 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.)].
13. Anunziata O. A., Beltramone A. R., Requejo F. G. // J. Mol. Catal. A. — 2007. — 267. — P. 194—201.
  14. Haneda M., Kintaichi Y., Bion N. et al. // Appl. Catal. B. — 2003. — 42. — P. 57—68.
  15. Golovanov V., Maki-Jaskari M. A., Rantala T. T. et al. // Sensors and Actuators. — 2005. — 106, N 2. — P. 563—571.
  16. Grzybek T. // Catal. Today. — 2007. — 119, N 1—4. — P. 125—132.
  17. Chen M., Wu J.-L., Liu Y.-M. et al. // Catal. Commun. — 2011. — 12, N 12. — P. 1063—1066.
  18. Gil B., Janas J., Wloch E. et al. // Catal. Today. — 2008. — 137, N 2—4. — P. 174—178.
  19. Góra-Marek K., Tarach K., Choi M. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — 118. — P. 12266—12274.
  20. Марголис Л. Я., Корчак В. Н. // Успехи химии. — 1998. — 67, № 12. — С. 1175—1185.
  21. Maunula T., Ahola J., Hamada H. // Appl. Catal. B. — 2006. — 64. — P. 13—24.
  22. Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Анич И. Г. // Катализ в пром-сти. — 2008. — № 6. — С. 22—30.
  23. Marnellos G. E., Efthimiadis E. A., Vasalos I. A. // Appl. Catal. B. — 2004. — 48, N 1. — P. 1—15.

Поступила в редакцию 12 апреля 2016 г.

### Вплив структурно-розмірних і кислотних характеристик ієрархічних цеолітів типу ВЕА і MOR на їх активність у реакціях каталітичного відновлення оксидів азоту (I, II) пропіленом

К. М. Конишева, Т. М. Бойчук, О. В. Швець

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

*Ієрархічні алюмосилікатні цеоліти структурних типів ВЕА з морфологією агрегованих наночастинок і MOR з морфологією наночастинок характеризуються високою концентрацією кислотних центрів Бренстеда і Льюїса, локалізованих на достатньо розвиненій поверхні мезопор. Водневі форми вихідних і модифікованих оксидом індію цеолітів ВЕА і MOR проявляють каталітичну активність у реакціях спільного відновлення оксидів азоту (I, II) пропіленом.*

**Ключові слова:** ієрархічні цеоліти, кислотність, наночастинок, наностержні, оксиди азоту (I, II), відновлення, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Influence of Structural, Dimensional and Acidic Characteristics of the Hierarchical BEA and MOR Zeolites on Their Activity in Reactions of Catalytic Nitrogen(I, II) Oxide Reduction by Propylene

K. M. Konysheva, T. M. Boichuk, O. V. Shvets

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

*Hierarchical aluminosilicate zeolites of BEA structural types with the morphology of aggregated nanoparticles and MOR with nanolayer morphology characterized by high concentration of Brønsted and Lewis acid centers located on the sufficiently developed mesopore surface. H-form of MOR and BEA zeolites as well as modified by indium oxide showed catalytic activity in reaction of nitrogen(I, II) oxide reduction by propylene.*

**Key words:** hierarchical zeolites acidity, nanolayers, nanorods, nitrogen(I, II) oxides, recovery, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.