

УДК 544.478.1

## Влияние редокс- и кислотных свойств нанофазных катализаторов Ga—H-ZSM-5, модифицированных переходными металлами, на восстановление закиси азота метаном

Л. Борко (L. Borkó)<sup>1</sup>, Н. В. Власенко<sup>2</sup>, Ж. Коппань (Zs. Koppány)<sup>1</sup>,  
А. Бекк (A. Beck)<sup>1</sup>, А. М. Пузий<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centre for Energy Research,  
MTA, P. O. Box 49, H-1525, Budapest 114, Hungary. E-mail: borko.laszlo@energia.mta.hu

<sup>2</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

<sup>3</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина

*Установлено, что каталитическая активность металл-цеолитов состава M/Ga—H-ZSM-5 в реакции селективного восстановления закиси азота метаном определяется комплексным действием свободных кислотных центров цеолита и редокс-центров наночастиц оксидов переходных d-металлов. Показана связь каталитических свойств таких систем с их редокс- и кислотными характеристиками, полученными методами термопрограммированного восстановления водородом и квазиравновесной термодесорбции аммиака.*

**Ключевые слова:** цеолиты, переходный металл, галлий, разложение N<sub>2</sub>O, восстановление N<sub>2</sub>O метаном.

Разложение в безопасные соединения закиси азота, обладающей потенциалом глобального потепления (GWP), в 296 раз превышающим соответствующий показатель для углекислого газа [1], является важной задачей защиты окружающей среды. Обычно удаление N<sub>2</sub>O осуществляется путем его разложения. Более эффективным путем осуществления такого процесса является его проведение в присутствии метана и гетерогенных катализаторов. Исследование влияния CH<sub>4</sub> на разложение N<sub>2</sub>O показало, что для эффективного прямого разложения N<sub>2</sub>O и его восстановления метаном необходимы катализаторы, содержащие переходные металлы и их соединения [2—4]. Для серии массивных оксидов металлов установлено, что протеканию восстановления N<sub>2</sub>O до N<sub>2</sub> способствует высокая окислительно-восстановительная активность этих катализаторов [5]. Заметная активность относительно взаимодействия N<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub> наблюдалась для ряда переходных металлов, нанесенных на ZSM-5, особенно Fe/ZSM-5, Pd/ZSM-5 и Pt/ZSM-5 [6].

Железосодержащие катализаторы, нанесенные на цеолит, проявляют высокую активность в окислении метана N<sub>2</sub>O при более низких температурах, чем в окислении кислородом [7, 8]. Предполагается, что при разложении N<sub>2</sub>O образуется активная форма поверхностного кислорода (α-кислород, O<sub>α</sub>), отличная от образующегося из O<sub>2</sub>. Такая форма поверхностного кислорода легко реагирует с CH<sub>4</sub> даже при комнатной температуре [5, 9]. Большинство публикаций объясняют активность металл-цеолитных катализаторов в разложении N<sub>2</sub>O и его восстановлении метаном именно ролью O<sub>α</sub>, в то время как кислотно-основные свойства катализаторов, особенно металл-цеолитов, почти не принимаются во внимание.

Между тем кислотно-основные свойства могут играть существенную роль в восстановлении N<sub>2</sub>O метаном из-за кислотно-основного характера N<sub>2</sub>O и промежуточных продуктов (метокси- и формиатных частиц), образование которых является ключевыми стадиями механизма реакции [10]. Следовательно, металлсодержащие цеолиты должны действовать в

реакции восстановления закиси азота метаном как бифункциональные, окислительно-восстановительные и кислотно-основные катализаторы. Согласно [11] одновременное присутствие сильных кислотных центров и внекаркасных частиц оксида Ga в цеолите MFI обеспечивает сильную дегидрирующую способность катализаторов. При изучении реакции ароматизации пропана на цеолите Ga—H-ZSM-5 обнаружено, что предварительная обработка водородом увеличивает дисперсность галлия, обеспечивая близкое расположение галлийсодержащих частиц и брэнстедовских центров цеолита, что приводит к повышению суммарной каталитической активности [12].

Разработка концепции комбинированного действия кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств катализаторов при окислении метана  $N_2O$  представлена в работе [13]. Установлено, что активные нанодисперсные Co-Zr-катализаторы, в которых суммарная концентрация кислотных центров невелика, обладают сильными кислотными центрами. При этом наиболее активный низкотемпературный катализатор характеризуется оптимальным размером частиц, окислительно-восстановительными и кислотными свойствами [14].

Ранее нами показано, что высокая активность катализатора  $Mo_xO_y/Ga-H-ZSM-5$  в восстановительном превращении  $N_2O$  в присутствии  $CH_4$  определяется совокупным действием Ga—H-ZSM-5, характеризующегося сильной кислотностью, и Mo, обладающего незаполненной *d*-орбиталью [15]. Настоящая работа посвящена выявлению связи активности каталитических систем  $M_xO_y/H-ZSM-5$  и  $M_xO_y/Ga-H-ZSM-5$  (M: Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt) в процессе селективного восстановления  $N_2O$  метаном с их окислительно-восстановительными и кислотными свойствами.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного образца использовали цеолит H-ZSM-5 (Si/Al = 30, обменная емкость по  $NH_4^+$  0,495 ммоль/г), фракция 0,25—0,5 мм. Ga—H-ZSM-5 получали жидкофазным ионным обменом с использованием раствора  $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$  (17,5 % Ga, определяемого комплексонометрически) с перемешиванием в течение ночи и последующим центрифугированием. Процедуру повторяли трижды, используя влажный осадок и свежие растворы. Полученный материал затем промывали бидистиллированной водой и сушили в эксикаторе при комнатной температуре.

Катализаторы состава  $M_xO_y/H-ZSM-5$  и  $M_xO_y/Ga-H-ZSM-5$  получали методом пропитки. Исходные цеолиты H-ZSM-5 или Ga—H-ZSM-5 добавляли в раствор солей металлов в бидистиллированной воде. Полученный осадок отфильтровывали, промывали,

затем сушили на воздухе в течение ночи при 403 К и прокаливали в течение 1 ч при 773 К в смеси 5 %  $O_2$  + 95 % He. Катализаторы H-ZSM-5, Ga—H-ZSM-5,  $M_xO_y/H-ZSM-5$ ,  $M_xO_y/Ga-H-ZSM-5$  обозначены соответственно HZ, GaHZ, MHZ и MGaHZ.

Содержание активных компонентов анализировали методом рентгеновской флуоресценции. Для характеристики кристаллических фаз применяли метод рентгеновской дифракции (РФА). Редокс-свойства катализаторов изучали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВВ). Измерения проводили в проточном реакторе с использованием 1 % об.  $H_2$  в Ag при скорости подъема температуры  $20 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале 298—1100 К на образцах, предварительно обработанных при 923 К в течение 1 ч одним из двух различных окислителей ( $O_2$  или  $N_2O$ ), а затем охлажденных до комнатной температуры в среде окислителя. Компоненты исходной смеси и продукты реакции анализировали с помощью детектора по теплопроводности (TCD) и квадрупольного масс-спектрометра Hiden HAL 02/100. Концентрацию и силу кислотных центров образцов определяли методом квазиравновесной термодесорбции аммиака (QETD- $NH_3$ ) [16]. Измерения QETD- $NH_3$  проводили с использованием термогравиметрической установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бэна в интервале температур 298—723 К в вакууме (остаточное давление 0,133 Па). Таким образом, условия эксперимента соответствовали адсорбции-десорбции при постоянном давлении, т. е. изобаре адсорбции. Распределение энергии адсорбции аммиака рассчитывали на основе данных QETD с использованием метода CONTIN [16]. Суммарную концентрацию кислотных центров рассчитывали на основе количества аммиака, адсорбированного на образце при 323 К. Концентрацию кислотных центров различной силы рассчитывали по количеству аммиака, адсорбированного на образце в соответствующих температурных интервалах. На основании литературных данных [17] можно заключить, что каталитическое разложение  $NH_3$  на M-центрах в температурном диапазоне измерений QETD  $NH_3$  не происходит, что исключает неточность оценки количества кислотных центров.

Реакции прямого разложения  $N_2O$  и восстановления  $N_2O$  метаном изучали в интервале температур 373—873 К с шагом 25 К в режиме стационарного потока. 100 мг катализатора располагали между двумя слоями кварцевой ваты в кварцевом микрореакторе (диаметр 6 мм). Реакционная смесь состава 19,8 %  $N_2O$  в He или стехиометрическая смесь 19,8 %  $N_2O$  и 4,9 %  $CH_4$  в He вводилась в систему с расходом  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$  при атмосферном давлении. Входящие

газы и продукты реакций ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{2+}$ -углеводороды) анализировали с помощью газового хроматографа «CHROMPACK CP 9002» с использованием колонки из плавленного кварца длиной 50 м (0,53 мм) со стационарной фазой CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  (для анализа углеводородов) и колонки Carboxen 1006 PLOT длиной 30 м (0,53 мм) в температурно-программированном режиме для постоянных газов, подключенных соответственно к пламенно-ионизационному (FID) и ТС-детектору. В продуктах обнаруживались только  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$  удалялась перед анализом в осушительной колонке). Конверсию  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  рассчитывали по разности концентраций в смеси до и после реактора. Величины конверсии по обоим реагентам были равны, что указывает на отсутствие существенного осаждения углерода вследствие разложения метана. Активность различных катализаторов характеризовалась по температуре 50 %-ной конверсии метана и  $\text{N}_2\text{O}$ .

### Результаты и обсуждение

Образец GaHZ, полученный методом ионного обмена, содержал 0,17 % мас. Ga; концентрация *d*-металла М, нанесенного на HZ или GaHZ, составляла 3 % мас. Относительный атомный состав Ga и М в MGaHZ варьировался в диапазоне 2—8 и 92—98 % ат. соответственно. Спектры РФА показали, что в ходе ионного обмена с Ga, пропитки М и последующей прокалки структура цеолита H-ZSM-5 не разрушается. В образцах после прокалки не обнаружены кристаллические фазы металлов или их оксидов. Установлено, что в моно- и биметаллических образцах оксиды металлов Ga и М (Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt) находятся преимущественно в форме аморфных наночастиц размером <2 нм.

В экспериментах по разложению  $\text{N}_2\text{O}$  образовывались только  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ . При использовании стехиометрической смеси  $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$  в He в составе продуктов реакции присутствовали  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Углеводороды  $\text{C}_{2+}$  или оксигенаты обнаружены не были. В качестве критерия для сравнения активности различных катализаторов выбрана температура достижения 50 % конверсии  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ . Поскольку конверсия  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  в реакции восстановления закиси азота метаном была практически одинаковой, далее для характеристики каталитической активности в этой реакции использована температура достижения 50 %-ной конверсии метана ( $T_{50}$ ).

На рис. 1 приведено сравнение активности изученных катализаторов в реакциях разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и взаимодействия  $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$ . В случае Co-, Ru- и Ir-содержащих образцов как состава MZ, так и MGaHZ, а также FeHZ, NiHZ и HZ величины конверсии в реакциях разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и восстановления

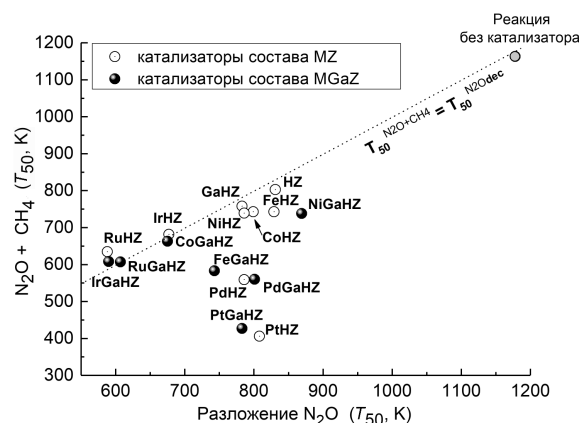


Рис. 1. Сопоставление активности образцов в реакциях разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и его восстановления метаном.

$\text{N}_2\text{O}$  метаном ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$ ) очень близки. Соответствующие точки на рис. 1 расположены вблизи условной штриховой линии, соответствующей равенству  $T_{50}'$  в обеих реакциях. Полученные данные указывают на незначительное влияние метана на разложение  $\text{N}_2\text{O}$ . На других катализаторах (PdHZ и PtHZ, FeGaHZ, NiGaHZ, PdGaHZ, PtGaHZ) восстановление  $\text{N}_2\text{O}$  метаном происходит при более низкой температуре, чем разложение  $\text{N}_2\text{O}$ . Наиболее сильное влияние метана отмечается в присутствии Pt-содержащих образцов (как PtHZ, так и PtGaHZ), активность которых в реакции восстановления  $\text{N}_2\text{O}$  метаном значительно выше, чем в разложении  $\text{N}_2\text{O}$ . Следовательно, на этих катализаторах метан в наибольшей степени благоприятствует разложению  $\text{N}_2\text{O}$ . Наличие Ga в составе катализаторов увеличивало конверсию в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  почти на всех изученных системах, за исключением NiGaHZ, активность которого была ниже, чем для NiHZ, а также Ru- и Pd-содержащих катализаторов, на активность которых Ga не оказывал существенного влияния. На всех катализаторах, за исключением образцов PdGaHZ и NiGaHZ, галлий оказывал влияние также на реакцию  $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$ . В наибольшей степени это влияние отмечается для образцов FeHZ, CoGaHZ и IrGaHZ.

Эксперименты по ТПВВ на катализаторах состава MZ, MGaHZ, а также прокаленных при 773 К исходных образцах HZ и GaHZ проводили после предварительной окислительной обработки образцов в газовой смеси состава 5 %  $\text{O}_2/\text{He}$  или 5 %  $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ . Как и следовало ожидать, на исходном образце HZ, не содержащем металл, способный к окислению/восстановлению, потребление  $\text{H}_2$  после предварительной обработки  $\text{O}_2$  не наблюдалось. Однако после окисления образца  $\text{N}_2\text{O}$  отмечено расходование водорода, которое можно было бы отнести к реакции  $\text{H}_2$

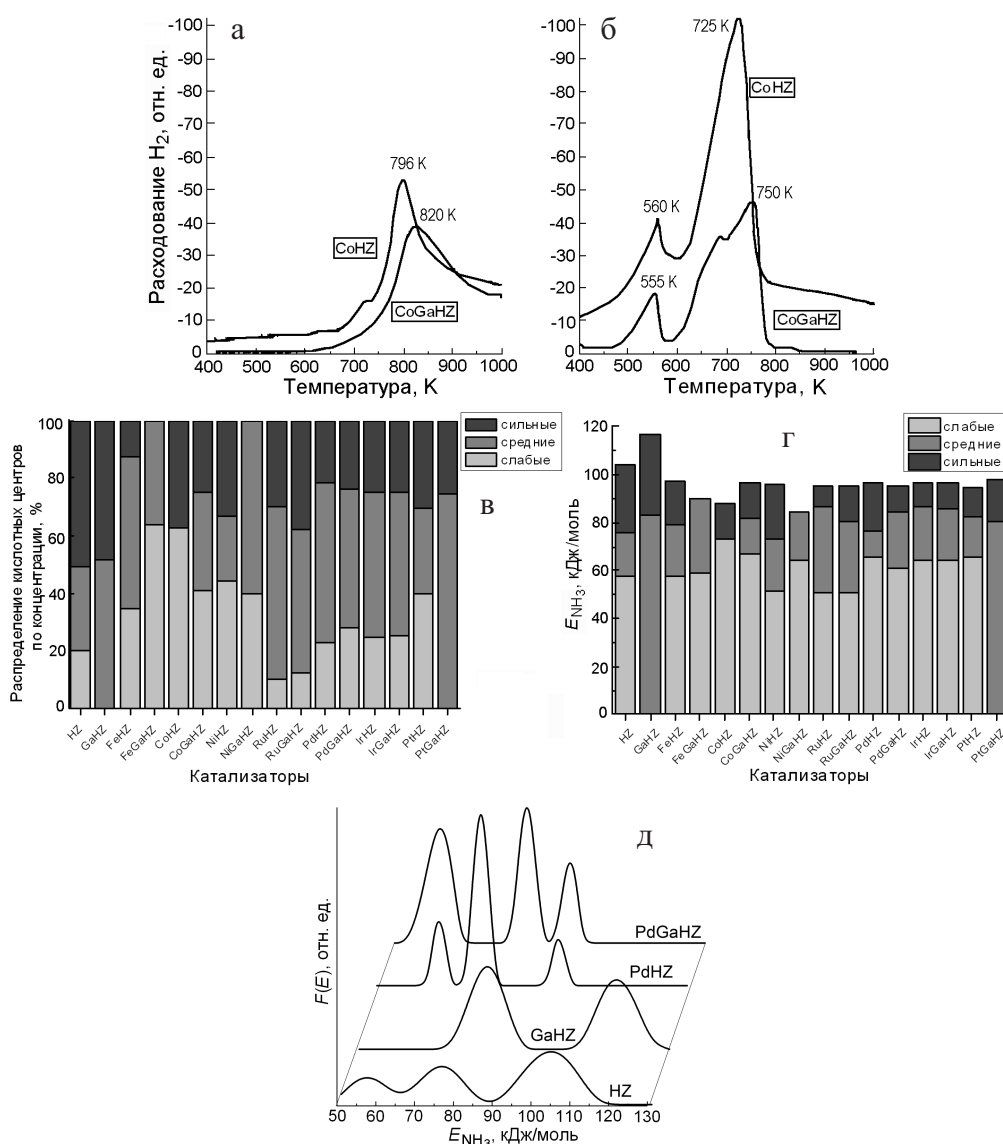


Рис. 2. Профили ТПВВ при обработке водородом образцов металл-цеолитов после предварительного окисления в атмосфере  $O_2$  (а) и  $N_2O$  (б), распределение кислотных центров по концентрации (в) и по силе (г) для образцов на основе HZ и GaHZ, а также изменение спектра кислотности при введении в исходный цеолит (Z) галлия (GaZ), палладия (PdZ) и обоих металлов (PdGaZ) по данным CONTIN (д).

с активными кислородными частицами, образующимися при взаимодействии HZ с  $N_2O$  [18].

Сложность процессов, протекающих в ходе обработки водородом предварительно окисленных образцов, обуславливает наличие нескольких пиков на ТПВВ-профилях металл-цеолитов (рис. 2, а, б). С одной стороны, происходит восстановление некоторой части окисленного металла, с другой — реакция водорода с адсорбированными частицами кислорода, образованными при адсорбции  $O_2$  или  $N_2O$ . Наличие нескольких форм кислорода, удаляющегося из металл-цеолитов, показано в работе [19], где обнаружено, что количество кислорода, десорбирующе-

гося с поверхности металл-цеолитов в ходе термoprogramмированной десорбции  $N_2O$ , больше, чем образованное из  $N_2O$ , вследствие удаления дополнительного кислорода, присутствующего в решетке. Количество различных поверхностных кислородных частиц зависит как от содержания металла в цеолите, так и от соотношения Si/Al.

На рис. 2, а, б приведены типичные профили ТПВВ для образцов состава MHZ и MGaHZ (на примере Co-содержащих образцов). Профили ТПВВ образцов, обработанных  $N_2O$ , имеют более сложный характер, чем обработанных  $O_2$ . Вероятно, это обусловлено наличием нескольких форм адсорбированного кисло-

рода, образующегося из  $N_2O$ . Подобный факт отмечается, например, в работе [20], авторы которой заключили, что в процессе СКВ  $N_2O$  метаном могут участвовать различные формы кислорода: на катализаторах Co-MOR и Fe-MOR метан реагирует с моноатомным кислородом из  $N_2O$ , тогда как на Ni-MOR в реакции с метаном участвуют как атомная форма кислорода (возникающая при восстановлении  $N_2O$ ), так и молекулярный кислород.

В спектре ТПВВ CoHZ, обработанного кислородом (рис. 2, а), наблюдается один пик при 796 К. Для CoGaHZ положение пика ТПВВ изменяется незначительно (820 К). После обработки  $N_2O$  для CoHZ и CoGaHZ наблюдается два пика (рис. 2, б). В дополнение к пикам, появляющимся при 725 К для CoHZ и 750 К для CoGaHZ, появляются новые характерные низкотемпературные пики ТРПП при ~560 К для образцов CoHZ и CoGaHZ. Этот дополнительный пик по сравнению с образцами, обработанными кислородом, можно отнести к участку окислительно-восстановительного потенциала, происходящего от разложения  $N_2O$ . Пики при 725 и 750 К соответствуют процессу восстановления биметаллических оксидов Co-Ga после предварительной обработки  $N_2O$ . Небольшое плечо на ТПВВ-профилях обработанных  $N_2O$  образцов при 690 К (образец CoHZ) и 680 К (CoGaHZ), по-видимому, соответствует частичному восстановлению  $Ga^{3+}$  в металлический Ga.

В таблице суммированы данные об относительном расходе водорода, определяемом как поглощение  $H_2$ , отнесенное к теоретическому потреблению  $H_2$ , необходимого для полного восстановления  $M^{n+}$  (самой высокой степени окисления данного металла) до  $M^0$ . Следует отметить, что расходование  $H_2$  в случае исходных образцов HZ и GaHZ незначительно (менее 5 %) по сравнению с образцами, содержащими переходный металл. Расходование водорода на взаимодействие с активным поверхностным кислородом, образованным при обработке цеолита  $N_2O$  (35 мкмоль/г  $H_2$ ), на порядок меньше расхода на восстановление металлов и их оксидов в образцах состава MHZ и MGaHZ (до 880 мкмоль/г).

Расходование водорода в ходе ТПВВ для большинства Ga-содержащих катализаторов (MGaHZ) ниже по сравнению с соответствующими образцами, не содержащими Ga (MHZ). Это отмечалось как для образцов, предварительно обработанных  $O_2$ , так и обработанных  $N_2O$ . Отличное от этого поведение характеризует Pd-содержащие системы: после обработки в  $N_2O$  для PdGaHZ расходование  $H_2$  было несколько выше, чем на PdHZ.

С другой стороны, после предварительной обработки в  $N_2O$  расходование водорода в большинстве

**Относительное расходование водорода в ходе ТПВВ на поверхности образцов, предварительно обработанных в атмосфере  $O_2$  или  $N_2$**

Металл	MHZ		MGaHZ	
	$O_2$	$N_2O$	$O_2$	$N_2O$
Fe	0,6	1,0	0,5	1,0
Co	0,5	0,9	0,4	0,4
Ni	0,6	0,7	0,7	0,6
Ru	0,7	0,7	0,4	0,4
Pd	0,7	0,7	0,4	0,8
Ir	0,9	0,9	0,7	0,7
Pt	0,6	0,8	0,3	0,3

случаев было выше, чем после предварительной обработки в  $O_2$ . Это свидетельствует о большей реакционной способности кислорода, образуемого из  $N_2O$ , являющегося окислителем в реакции  $N_2O + CH_4$ . Такая тенденция отмечалась для большинства изученных M-содержащих катализаторов, а именно: после окисления образцов  $N_2O$  при последующем поглощении  $H_2$  расходование водорода было больше, чем после окисления  $O_2$ . Однако в случае NiGaHZ обнаружен незначительный противоположный эффект, а в случае RuHZ, IrHZ, PdHZ, а также RuGaHZ, IrGaHZ, PtGaHZ и CoGaHZ различие предварительной обработки (в  $N_2O$  или  $O_2$ ) не вызвало существенных изменений в величинах относительного расхода водорода.

Введение переходных металлов в цеолиты существенно изменяет характер кислотного спектра, оказывая влияние не только на концентрацию, но и на силу и природу центров [21]. Показано, что введение металлов Fe, Ni, Ag (в виде оксидов или катионов) в состав цеолитов (H-BEA и H-MFI) ведет к снижению кислотности Бренстеда, и в то же время образуются новые кислотные центры Льюиса.

На рис. 2, в, г представлено распределение кислотных центров по концентрациям и по силе. Исходный цеолит HZ содержит три типа кислотных центров — слабые (*w*), средние (*m*) и сильные (*s*), в то же время введение Ga приводит к исчезновению слабокислотных центров: образец GaHZ содержит лишь центры средней силы и сильнокислотные. Большинство образцов MHZ и MGaHZ, как и цеолит HZ, содержат три типа кислотных центров — слабые, средние и сильные. Исключение составляет образец PdGaHZ, в котором, как и в исходном GaHZ, отсутствуют слабокислотные центры, а также FeGaHZ и NiGaHZ, в которых отсутствуют сильнокислотные центры.

Данные QETD аммиака, обработанные с применением метода CONTIN, наглядно показывают, как изменяется спектр кислотности цеолита (HZ) при введении Ga и *d*-металла. В качестве примера представлены профили распределения по силе кислотных центров образцов HZ, GaHZ, PdHZ и PdGaHZ (рис. 2, д). Видно, что введение Ga в HZ увеличивает энергию адсорбции аммиака для среднекислотных центров ( $E_m$ ) с 76 до 82 кДж/моль, а для сильнокислотных ( $E_s$ ) с 103,4 до 116,7 кДж/моль. Нанесение Pd на HZ и GaHZ уменьшает величину  $E_s$  до 96,7 и 95,2 кДж/моль соответственно. В то же время влияние *d*-металла на силу среднекислотных центров не столь существенно: при введении Pd в цеолит HZ величина  $E_m$  увеличивается с 76,0 до 76,8 кДж/моль, а при введении Pd в GaHZ — с 82,9 до 84,1 кДж/моль.

Для всех остальных образцов указанная тенденция сохраняется: под влиянием *d*-металла (М) сила среднекислотных центров ( $E_m$ ) исходных цеолитов (HZ и GaHZ) несколько увеличивается, а сильных кислотных центров ( $E_s$ ) снижается (рис. 2, д). Степень ослабления кислотной силы зависит от окисленного состояния М в наночастицах  $M_xO_y$ , стабилизированных на кислотных центрах исходного цеолита.

Ранее мы установили, что кислотные центры имеют большое значение при образовании и стабилизации наночастиц оксидов  $M_xO_y$  и  $M_xO_y/Ga_2O_3$  [18]. Кроме того, кислотно-основные свойства катализатора оказывают решающее влияние на важные стадии сложного реакционного механизма восстановления  $N_2O$  метаном, предложенного в работе [15], который, как предполагалось, имеет место также в системах MoGaHZ. Комплексные активные центры MGaHZ состоят из ядра  $[Ga^{3+}O^{2-}]^+$ , окруженного ионами  $M^{n+}$ , стабилизированными на сильных кислотных центрах. Следовательно, катализаторы MGaHZ представляют собой бифункциональные системы, содержащие катионы М и Ga и кислотные центры.

Сложный характер влияния окислительно-восстановительных, кислотно-основных и коллективных свойств в реакциях селективного окисления подробно обсуждался в работе [22]. В нашем случае сложность связана также с эффектом последовательной, многоуровневой модификации цеолита Ga переходным *d*-металлом. Исследования показали, что *d*-металлы в различной степени увеличивают активность (снижают  $T_{50}$ ) исходных HZ и GaHZ как в разложении  $N_2O$ , так и в реакции восстановления  $N_2O$  метаном (рис. 1). Влияние Ga обусловлено модифицированием окислительно-восстановительных и кислотных свойств соответствующего катализатора MHZ. Оптимальный состав комплексных активных центров должен основываться на способности к

мягкому восстановлению переходных *d*-металлов гемииоксидом азота и более слабой кислотности систем MGaHZ по сравнению с GaHZ. Наличие Ga увеличивает кислотную силу MHZ, что способствует ослаблению связи H—CH<sub>3</sub> в молекуле метана. В работе [10] в ходе реакции на FeBEA наблюдались также интермедиаты — метокси-Fe-OCH<sub>3</sub> и формиатные Fe-OOCH-частицы. Образование формиатных частиц M-OOCH для реакции невыгодно [10]. Кислотная сила, индуцируемая Ga, способствует образованию M-CH<sub>3</sub>, из которых на следующей стадии образуется M-OCH<sub>3</sub>, а также препятствует образованию радикалов CH<sub>2</sub>, CH и C.

Рассмотрим природу активных центров на примере FeGaHZ. Кислород гемииоксида азота сначала реагирует с  $[Ga^+Z^-]$  с образованием  $[Ga^{3+}O^{2-}Z^-]$ , создавая «кислородный резервуар» в цеолите [23]. При этом образуется  $N_2$ . Если в системе нет метана (прямое разложение  $N_2O$ ), на катализаторе состава MGaHZ (например, FeGaHZ) стадия превращения  $[Fe^{3+}O^{2-}Z^-]$  в  $[Fe^{2+}OH^-Z^-]$  является медленным процессом, аналогичным превращению  $[Ga^{3+}O^{2-}Z^-]$  в  $Ga^+Z^-$ . Авторы [10, 24, 25] высказали предположение о существовании стабильного  $O_a$  («аккомодированного» кислорода, «accommodated» oxygen) и  $O_n$  (образующегося кислорода, nascent oxygen).

При наличии в системе  $CH_4$  протекание реакции  $N_2O$  меняется. Каталитический процесс между  $N_2O$  и  $CH_4$  происходит посредством многостадийного механизма на сложных активных центрах, включающих М и Ga в различных окисленных состояниях и цеолит Z [26]. По аналогии с механизмом, описанным для MoGaHZ в работе [15], ключевые стадии взаимодействия  $N_2O$  и  $CH_4$  (на примере FeGaHZ) могут быть описаны следующим образом.

Восстановление закиси азота протекает на комплексном активном центре катализатора, включающем галлийсодержащий льюисовский кислотный центр  $[Ga^{3+}O^{2-}Z^-]$  и металлсодержащий редокс-центр  $[Fe^{2+}OH^-Z^-]$ . В ходе этого превращения происходит взаимодействие метана с Fe-содержащим редокс-центром с образованием комплекса  $[Fe^{3+}O^{2-}CH_3Z^-]$ , после чего в результате присоединения к этому комплексу кислорода  $N_2O$  происходит образование метокси-комплекса  $[Fe^{3+}O^{2-}CH_3OZ^-]$ . Образование продуктов и регенерация комплексного активного центра происходит в результате реакции указанного комплекса с  $N_2O$  посредством комплексного механизма переноса кислорода [26]. Влияние на каталитический процесс свободных галлийсодержащих кислотных центров  $[Ga^{3+}O^{2-}Z^-]$ , находящихся в окружении металл-оксидных частиц, заключается в ослаблении связи  $CH_3-H$  в молекуле метана.

Суммарная реакция может быть выражена следующим образом:



Таким образом, синергетический эффект Ga и M (*d*-металла) в H-ZSM-5 в реакции восстановления закиси азота метаном обусловлен образованием комплексного активного центра каталитического превращения, включающего металлосодержащие активные центры  $[\text{Fe}^{2+}\text{OH}^-\text{Z}^-]$ , в совокупности с сильными кислотными центрами  $[\text{Ga}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Z}^-]$ . Восстановление  $\text{N}_2\text{O}$  метаном в присутствии металл-цеолитных катализаторов описывается механизмом, предложенным в работе [26]. Роль Ga в составе M/Ga—H-ZSM-5 предположительно связана с его влиянием на редокс-свойства катализаторов. Влияние кислотности на суммарную реакцию окисления является косвенным. С одной стороны, она является стабилизирующим фактором самоорганизованного синтеза катализаторов, обеспечивая распределение металл-оксидных наночастиц вблизи кислотных центров и тем самым регулируя концентрацию поверхностных метокси- и формиатных интермедиатов, образующихся в ходе каталитической реакции. С другой стороны, кислотность является фактором, ослабляющим связь  $\text{CH}_3\text{—N}$  в ходе взаимодействия метана с комплексным активным центром металл-цеолитных катализаторов.

Полученные данные дают основание для целенаправленного подбора эффективных металл-цеолитных катализаторов прямого разложения и восстановления  $\text{N}_2\text{O}$  метаном. Среди изученных каталитических систем оптимальными для процесса разложения закиси азота являются RuGaHZ и IrGaH, а для восстановления  $\text{N}_2\text{O}$  метаном — Pt-содержащие системы как с участием Ga, так и без него.

Работа выполнена в рамках проектов ОТКА Т-043521, К-101854 и венгерско-украинского проекта HAS/NASU-14/2010-2012, а также целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (договор 29/18-Н).

### Литература

1. Dubois J.-L. // Catal. Today. — 2008. — **99**. — P. 5—14.
2. Noritaka M. Modern heterogeneous oxidation catalysis: design, reactions and characterization. — John Wiley & Sons, 2009.
3. Chmielarz L., Kuśtrowski P., Kruszc M. et al. // J. Porous Mater. — 2005. — **12**. — P. 183—189.
4. Konsolakis M. // ACS Catal. — 2015. — **5**. — P. 6397—6421.
5. Satsuma A., Maeshima H., Watanabe K. et al. // Catal. Today. — 2000. — **63**. — P. 347—353.
6. Shimokawabe M., Takahata N., Chaki T., Takezawa N. // React. Kinet. and Catal. Lett. — 2000. — **71**. — P. 313—318.
7. Panov G. I., Uriarte A. K., Rodkin M. A., Sobolev V. I. // Catal. Today. — 1998. — **41**. — P. 365—385.
8. Kameoka S., Nobukawa T., Tanaka Sh. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2003. — **5**. — P. 3328—3333.
9. Dubkov K. A., Sobolev V. I., Panov G. I. // Kinet. and Catal. — 1998. — **39**. — P. 72—79.
10. Nobukawa T., Yoshida M., Kameoka S. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2004. — **108**. — P. 4071—4079.
11. Choudhary V. R., Kinage A. K., Choudhary T. V. // Science. — 1997. — **275**. — P. 1286—1288.
12. Abdul Hamid S. B., Deruane E. G., Mériaudeau P. et al. // Catal. Today. — 1996. — **31**. — P. 327—334.
13. Орлик С. Н. // Кинетика и катализ. — 2008. — **49**. — С. 562—569.
14. Канцеровова М. П., Орлик С. Н., Казимиров В. П. // Теорет. и эксперим. химия. — 2007. — **43**, № 6. — С. 399—363. — [Theor. Exp. Chem. — 2007. — **43**, N 6. — P. 399—363 (Engl. Transl.)].
15. Borkó L., Koppány Zs., Schay Z., Gucci L. // Catal. Today. — 2009. — **143**. — P. 269—273.
16. Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Puziy A. M. // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **253**. — P. 192—197.
17. Yin S. F., Xu B. Q., Yhou X. P., Au C. T. // Appl. Catal. A. — 2004. — **277**. — P. 1—9.
18. Borkó L., Vlasenko N. V., Koppány Zs. et al. // 6th World Congr. on oxidation catalysis: Abstr., Lille-France, Session A, 2009. — P. 128.
19. Ates A., Reitzmann A., Waters G. // Appl. Catal. B. — 2012. — **119/120**. — P. 329—339.
20. Pietrogiamomi D., Campa M. C., Occhiuzzi M. // Catal. Today. — 2014. — **227**. — P. 116—122.
21. Bernardon C., Osman M. B., Laugel G. et al. // C. R. Chimie. — 2017. — **20**. — P. 20—29.
22. Védrine J. C. // Top. Catal. — 2002. — **21**. — P. 97—106.
23. Vereschagin S. N., Kirik N. P., Shishkina N. N. et al. // Catal. Today. — 2000. — **61**. — P. 129—136.
24. Nobukawa T., Yoshida M., Kameoka S. et al. // Catal. Today. — 2004. — **93—95**. — P. 791—796.
25. Nobukawa T., Sugawara K., Okumura K. et al. // Appl. Catal. B. — 2007. — **70**. — P. 342—352.
26. Borkó L., Vlasenko N. V., Puziy A. M. et al. // 11th natural gas conversion symp., Abstr, Tromso, Norway, 2016. — P. 2.

Поступила в редакцию 24 мая 2018 г.  
В окончательном варианте 3 июля 2018 г.

## **Вплив редокс- і кислотних властивостей нанофазних каталізаторів Ga—H-ZSM-5, модифікованих перехідними металами, на відновлення закису азоту метаном**

*Л. Борко (L. Borkó)<sup>1</sup>, Н. В. Власенко<sup>2</sup>, Ж. Коппань (Zs. Koppány)<sup>1</sup>, А. Бекк (A. Beck)<sup>1</sup>, О. М. Пузий<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Centre for Energy Research,  
MTA, P. O. Box 49, H-1525, Budapest 114, Hungary. E-mail: borko.laszlo@energia.mta.hu

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

<sup>3</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна

*Встановлено, що каталітична активність метал-цеолітів складу M/Ga—H-ZSM-5 у реакції селективного відновлення закису азоту метаном визначається комплексною дією вільних кислотних центрів цеоліту і редокс-центрів наночастинок оксидів перехідних d-металів. Показано зв'язок каталітичних властивостей таких систем з їх редокс- і кислотними характеристиками, одержаними методами термопрограмованого відновлення воднем та квазірівноважної термо-десорбції аміаку.*

**Ключові слова:** цеоліти, перехідний метал, галій, розклад N<sub>2</sub>O, відновлення N<sub>2</sub>O метаном.

## **Effect of Redox and Acid Properties of Nanophase Catalysts Ga—H-ZSM-5 Modified by Transition Metals on the Reduction of Nitrous Oxide by Methane**

*L. Borkó, N. V. Vlasenko, Zs. Koppány, A. Beck, A. M. Puziy*

<sup>1</sup> Centre for Energy Research,  
MTA, P. O. Box 49, H-1525, Budapest 114, Hungary. E-mail: borko.laszlo@energia.mta.hu

<sup>2</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: nvvlasenko@gmail.com

<sup>3</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine  
Henerala Naumova St., 13, Kyiv 03164, Ukraine

*It was established that catalytic activity of metal-zeolites M/Ga—H-ZSM-5 in the reaction of selective reduction of nitrous oxide by methane is determined by the complex action of free acid sites of zeolite and redox sites of nanoparticles of d-metal oxides. The relationship of catalytic properties of such systems with their redox and acid characteristics studied using thermo-programmed reduction and quasi-equilibrium thermal desorbtion of ammonia has been shown.*

**Key words:** zeolites, transition d metal, gallium, N<sub>2</sub>O direct decomposition, N<sub>2</sub>O reduction by CH<sub>4</sub>.