

УДК 544.478

ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА И O₃-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ *n*-C₄H₁₀

© 2023 г. Д. А. Бокарев^а, И. В. Парамошин^а, С. А. Канаев^а, А. Ю. Стахеев^а, *

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследована активность оксидов переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), нанесенных на γ -Al₂O₃, в реакции разложения озона. Каталитические характеристики образцов, обладающих высокой (NiO/Al₂O₃), низкой (Cr₂O₃/Al₂O₃) и промежуточной (MnO_x/Al₂O₃) активностью в разложении озона, изучены в процессе озон-каталитического окисления (ОЗКО) *n*-бутана. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ключевое значение в процессе ОЗКО имеет оптимальная активность оксида переходного металла в разложении O₃. При низкой скорости разложения озона, окисление углеводорода ограничено скоростью образования атомарного кислорода, в случае слишком высокой — конверсия углеводорода снижается из-за “нецелевого” процесса рекомбинации атомарного кислорода. Наилучшие каталитические характеристики в окислении *n*-C₄H₁₀ установлены для катализатора на основе оксида Mn, обладающего оптимальной активностью в разложении O₃.

Ключевые слова: озон-каталитическое окисление (ОЗКО), оксиды переходных металлов, гетерогенные катализаторы, *n*-бутан, Al₂O₃

DOI: 10.31857/S0453881123050027, **EDN:** MUHVDC

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей охраны окружающей среды является очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта от примесей летучих органических соединений (ЛОС). Один из наиболее перспективных методов нейтрализации таких соединений — каталитическое окисление ЛОС с участием озона (ОЗКО) [1]. Благодаря высокой окислительной активности O₃ ОЗКО позволяет эффективно удалять даже такие мало-реакционноспособные соединения, как алканы, при температурах 50–100°C [2]. В качестве катализаторов процесса ОЗКО обычно используются оксиды переходных металлов, нанесенные на различные оксидные или цеолитные носители, активность которых в окислении ЛОС непосредственно связывают с их способностью разлагать озон с образованием высокореакционноспособного атомарного кислорода O* [3]. Следует, однако, отметить, что систематические данные о зависимости каталитических свойств оксидов переходных металлов в ОЗКО от их активности в разложении

озона, полученные для широкого круга оксидов переходных металлов в идентичных условиях, на настоящий момент в литературе отсутствуют. В настоящем письме мы сообщаем о выявленных нами закономерностях, связывающих активность нанесенных оксидов переходных металлов 4 периода в разложении озона и ОЗКО *n*-бутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные катализаторы, содержащие 10 мас. % оксида переходного металла, были приготовлены методом пропитки по влагоемкости водными растворами VOCl₃, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Mn(NO₃)₂·4H₂O, FeCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O. В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃ (*S*_{ВЕТ} = 250 м²/г, UOP, Versal Alumina VGL-25), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°C. После пропитки образцы сушили при комнатной температуре, затем прокаливали в течение 3 ч при 500°C.

Структура катализаторов была исследована методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4, НПП “Буревестник”, Россия) и температурно-про-

Сокращения и обозначения: озон-каталитическое окисление — ОЗКО; летучие органические соединения — ЛОС.

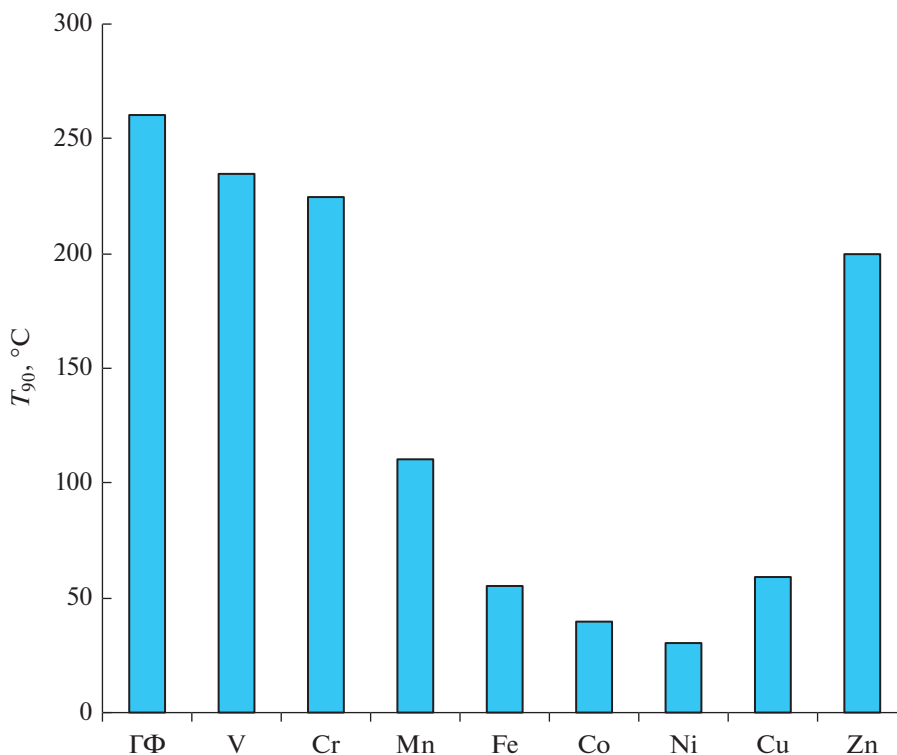


Рис. 1. Температура 90% конверсии озона для оксидов переходных металлов, нанесенных на Al_2O_3 (ГФ — газофазное разложение O_3 в отсутствие катализатора).

граммированного восстановления (УСГА-101, ООО “Унисит”, Россия). Для соответствующих образцов было установлено образование оксидов V_2O_5 , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$, Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO и ZnO .

ОЗКО бутана проводили на установке проточного типа, оснащенной трубчатым кварцевым реактором ($d_{\text{внутр}} = 10$ мм) с неподвижным слоем катализатора. Подробное описание методики каталитического эксперимента приведено в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно современным представлениям о механизме ОЗКО, протекающего на поверхности оксида переходного металла [1], процесс включает две основные стадии. На первой озон разлагается на молекулярный кислород и его высокореакционноспособную атомарную форму O^* на поверхности оксида, на второй происходит адсорбция ЛОС, его реакция с атомарным кислородом и образование продуктов окисления. Соответственно, процесс разложения O_3 является ключевой стадией ОЗКО и определяет его скорость.

В качестве критерия активности нанесенных оксидов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, и Zn в процессе разложения O_3 использовали температуру дости-

жения 90% конверсии O_3 (T_{90}). Полученные данные (рис. 1) позволяют заключить, что при переходе от катализаторов, содержащих оксиды “ранних” переходных металлов, таких как V и Cr ($T_{90} = 260$, 235°C), к образцам на основе оксидов Mn, Fe, Co и Ni каталитическая активность в разложения озона значительно возрастает, и T_{90} снижается до 30 – 50°C . Для Cu- и Zn-содержащих катализаторов наблюдается повышение T_{90} , свидетельствующее о снижении их активности. Эти результаты указывают на то, что наибольшая скорость в разложении озона наблюдается для $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, для которого, согласно [1], можно ожидать максимальной эффективности в ОЗКО *n*-бутана.

Было проведено сравнение каталитических характеристик образцов с высокой, низкой и промежуточной активностью в разложении озона ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 35^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 235^\circ\text{C}$ и $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 115^\circ\text{C}$) с их свойствами в ОЗКО *n*-бутана. Как показали результаты экспериментов, взаимосвязь каталитических свойств исследуемых образцов в этих двух процессах носит сложный характер (рис. 2).

Для катализатора $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, активность которого O_3 максимальна, действительно наблюдается наибольшая конверсия *n*- C_4H_{10} при температуре

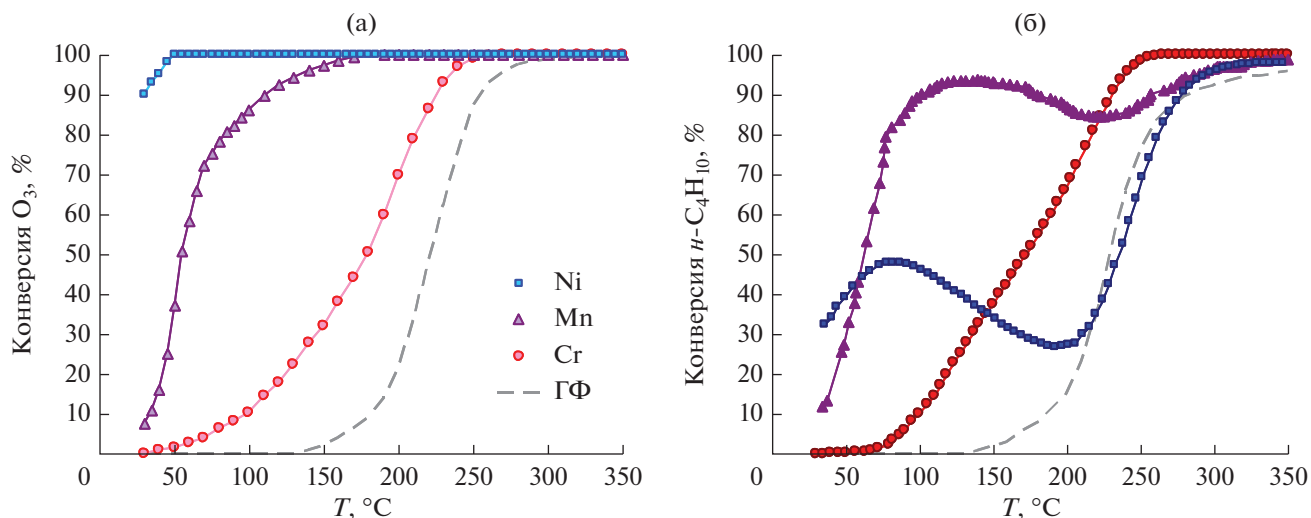


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии озона в реакции его разложения (а) и конверсии n -бутана в ОЗКО (б) для катализаторов Cr_2O_3/Al_2O_3 , MnO_2/Al_2O_3 и NiO/Al_2O_3 . Пунктирная линия (ГФ – газофазное разложение) соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе.

$35^\circ C$ ($\sim 32\%$), тогда как катализатор Cr_2O_3/Al_2O_3 оказался неактивен. Для MnO_2/Al_2O_3 конверсия $n-C_4H_{10}$ при $35^\circ C$ не превышает 15%. Однако при повышении температуры выше $80^\circ C$ степень превращения углеводорода на NiO/Al_2O_3 быстро снижается, и при $T_{реакции} > 200^\circ C$ конверсионный профиль полностью совпадает с таковым для газофазного процесса. Это указывает, что вклад O_3 -каталитического окисления становится пренебрежимо мал.

Оптимальные каталитические свойства проявляет MnO_2/Al_2O_3 , в присутствии которого конверсия $n-C_4H_{10}$ превышает 90% уже при $100^\circ C$, тогда как в случае катализатора Cr_2O_3/Al_2O_3 его низкая активность в разложении озона ожидаемо приводит к незначительной конверсии бутана в ОЗКО при $T \leq 150^\circ C$ (рис. 2).

Полученные результаты можно объяснить, используя следующую схему протекания процесса O_3 -каталитического окисления углеводородов (схема 1):

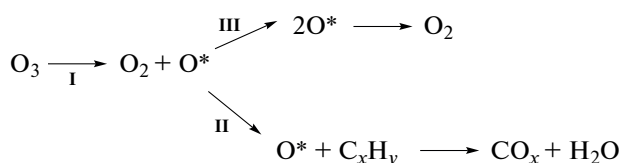


Схема 1. Маршруты протекания процесса ОЗКО углеводородов.

Поскольку необходимым условием реализации ОЗКО является образование атомарного кислорода O^* (реакция I), то из-за низкой активности Cr_2O_3/Al_2O_3 в этой реакции при температурах

$< 80^\circ C$ окисления углеводорода не происходит. Напротив, высокая активность катализатора NiO/Al_2O_3 ведет к тому, что ОЗКО происходит уже в области $35\text{--}50^\circ C$. Однако образование O^* , проходящее со значительной скоростью, сопровождается процессом его рекомбинации (реакция III) [4], который конкурирует с ОЗКО (II). В результате концентрация O_3 в реакционной смеси уменьшается, что приводит к снижению скорости ОЗКО (II). Наилучшие же каталитические характеристики имеет катализатор MnO_2/Al_2O_3 , оптимальная активность которого в реакции разложения озона способствует эффективному протеканию реакции ОЗКО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00214, <https://rscf.ru/project/23-13-00214/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan Y., Leung D.Y.C., Huang H. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 422. P. 126847.
2. Mytareva A.I., Mashkovsky I.S., Kanaev S.A., Bokarev D.A., Baeva G.N., Kazakov A.V., Stakheev A.Y. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 506.
3. Lin F., Wang Z., Zhang Z., He Y., Zhu Y., Shao J., Yuan D., Chen G., Cen K. // Chem. Eng. J. 2020. V. 382. P. 123030.
4. Einaga H., Maeda N., Nagai Y. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3147.

Decomposition and O₃-Catalytic Oxidation of *n*-C₄H₁₀**D. A. Bokarev¹, I. V. Paramoshin¹, S. A. Kanaev¹, and A. Y. Stakheev¹, ****¹N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS,
Leninsky prospekt, 47, Moscow, 119991 Russia***e-mail: st@ioc.ac.ru*

The activity of transition metal oxides (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) deposited on γ -Al₂O₃ in the ozone decomposition reaction has been studied. The catalytic characteristics of samples with high (NiO/Al₂O₃), low (Cr₂O₃/Al₂O₃) and intermediate (MnO_x/Al₂O₃) activity in ozone decomposition were studied in the process of ozone-catalytic oxidation (OZCO) of butane. The obtained results allow us to conclude that the optimal activity of transition metal oxide in the decomposition of O₃ is of key importance in the OZCO process. At a low rate of ozone decomposition, the oxidation of hydrocarbons is limited by the rate of formation of atomic oxygen, in the case of too high - the conversion of hydrocarbons is reduced due to the "inappropriate" process of recombination of atomic oxygen. The best catalytic characteristics in the oxidation of *n*-C₄H₁₀ have been established for a catalyst based on Mn oxide, which has optimal activity in the decomposition of O₃.

Keywords: ozone-catalytic oxidation (OZCO), transition metal oxides, heterogeneous catalysts, *n*-butane, Al₂O₃