

УКД 66+502.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ N<sub>2</sub>O© 2022 г. К. О. Денисова<sup>а</sup>, А. А. Ильин<sup>а</sup>\*, А. П. Ильин<sup>а</sup>, Ю. Н. Сахарова<sup>а</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: ilyin@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

Методом механохимического синтеза получена серия оксидных катализаторов модифицированных катионами калия 1–5% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, адсорбции-десорбции азота, термопрограммированного восстановления водородом и термопрограммированной десорбции кислорода. Показано, что увеличение содержания калия приводит к значительному уменьшению степени окристаллизованности оксидов, повышению удельной поверхности и появлению слабосвязанных форм кислорода, что способствует росту каталитической активности образцов в реакции разложения закиси азота при температурах 150–400°C. Наибольшей активностью обладает катализатор 5% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, характеризующийся наличием максимального количества слабосвязанных форм кислорода. Установлено, что присутствие кислорода или воды в реакционной смеси снижает активность в процессе низкотемпературного каталитического разложения N<sub>2</sub>O.

**Ключевые слова:** феррит кобальта, разложение закиси азота, формы кислорода, термопрограммированная десорбция

DOI: 10.31857/S0040357122010055

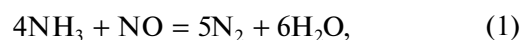
## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным способом обезвреживания нитрозных газов производства азотной кислоты является каталитическое восстановление оксидов азота до молекулярного азота. Процесс восстановления протекает на поверхности катализатора в присутствии газа – восстановителя [1].

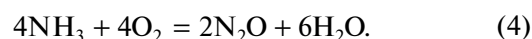
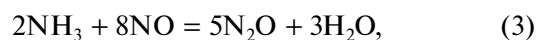
В зависимости от характера восстановителя каталитические методы подразделяются на селективные и неселективные по отношению к оксидам азота. В качестве восстановителей могут быть использованы оксид углерода(II), водород [2], природный газ, аммиак, пары керосина, нефтяной и коксовый газ, азотоводородная смесь [3].

При использовании в качестве газа восстановителя – аммиака протекает процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота в отходящих газах [4]. Каталитический способ очистки газов от оксидов азота различными восстановителями, кроме аммиака, протекает при условии связывания кислорода, присутствующего в газе. Восстановление оксидов азота аммиаком протекает селективно в присутствии кислорода, причем единственными продуктами реакции являются молекулярный азот и вода. Аммиак реагирует с оксидами азота, восстанавливая их до

безвредных веществ и не взаимодействует при этом с кислородом. В связи, с чем аммиак расходуется в количествах, эквивалентных содержанию оксидов азота в обезвреживаемых газах [5, 6]. При этом температура поддерживается в пределах 250–350°C. В процессе восстановления оксидов азота аммиаком протекают реакции:



Однако в зависимости от активности катализатора и температуры возможно протекание нежелательных побочных реакций:

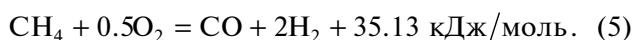


К недостаткам этого вида очистки относятся трудность точной дозировки небольших количеств аммиака в газ после абсорбционных колонн и равномерного распределения его в газовом потоке, а также образования в трактах после очистки нитрит-нитратов аммония. Для исключения образования последних температуру газов, выбрасываемых в атмосферу после рекуперационных турбин, поддерживают выше 200°C.

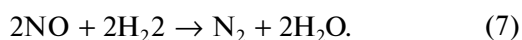
При неселективном методе восстановления газом восстановителем является метан, поэтому он

реагирует с кислородом, намного быстрее, чем с оксидами азота [7]. Метан принципиально отличается от других углеводородов. Недостатками использования метана в роли газа восстановителя  $\text{NO}_x$  является то, что требуется создание высоких температур – 700–750°C и использование дорогостоящего алюмопалладиевого катализатора. В настоящее время модернизация действующих производств азотной кислоты предусматривает замену высокотемпературной неселективной на низкотемпературную селективную очистку.

Высокотемпературное каталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  имеет существенный недостаток – стремление обеспечить высокую степень очистки приводит к образованию попутных выбросов – монооксида углерода, метана, аммиака, формальдегида. При недостатке кислорода из метана могут образоваться водород и оксид углерода:



Все три восстановителя ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) реагируют на катализаторе с оксидами азота, восстанавливая их до элементарного азота:



Водород в качестве восстановителя имеет преимущества перед другими газами в отношении времени реакции из-за лучшего контакта между газом и металлом.  $\text{H}_2$  связывает атомы кислорода у оксидов металлов и неметаллов. При этом он “отдает” свои электроны. Действие водорода как бы противоположно действию кислорода: водород является восстановителем.

Известно, что оксиды переходных металлов со структурой шпинели таких, как  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проявляют высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературного разложения  $\text{N}_2\text{O}$ . Причем на температуру 50%-го и 100%-го разложения  $\text{N}_2\text{O}$  существенное влияние оказывает соотношение  $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе катализатора и состав реакционной газовой смеси. Однако, систематических исследований о взаимодействии водорода, кислорода и закиси азота с поверхности катализатора не выполнено. Кроме того, выполнение данных исследований позволит выявить взаимосвязь прочности связи кислорода с поверхностью катализатора и его каталитической активностью.

Для повышения активности и стабильности катализатора для процесса разложения  $\text{N}_2\text{O}$  промотируют разными металлами [2]. Установлено, что калий изменяет как электронные, так и кислотно-основные свойства поверхности, что приводит к увеличению каталитической активности в области низких температур 200–300°C [8]. В представленном исследовании использовали метод термо-

программируемой десорбции (ТПД) для исследования взаимосвязи между каталитическим разложением  $\text{N}_2\text{O}$  и десорбционными свойствами  $\text{O}_2$ , поскольку кислород играет важную роль в качестве ингибитора в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$ .

В связи с этим целью работы является изучение влияния модифицирования  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  катионами калия на каталитическую активность в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при низких температурах. Дополнительно необходимо выявить влияние водяного пара, кислорода и водорода на процесс разложения  $\text{N}_2\text{O}$  и их взаимодействию с поверхностью катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Феррит кобальта со структурой частично обращенной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  синтезировали механохимическим методом с использованием в качестве исходных компонентов оксалаты железа и кобальта, модифицированных катионами калия 1–5%. Исследование катализаторов методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) проводили на установке “Хемосорб”. Навеску образца  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (0.1–0.15 г), загружали в U-образный кварцевый реактор. Образец предварительно отдували в токе (5 мл/мин)  $\text{Ar}$ , нагревая от комнатной температуры до 150°C со скоростью 10°C/мин, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 10 мин. Затем образец охлаждали в токе  $\text{Ar}$  до 50°C. Восстановление образцов проводили смесью 10%  $\text{H}_2$  в  $\text{Ar}$  со скоростью подачи 30 мл/мин в режиме нагрева до 700°C со скоростью 5°C/мин. Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции азота и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Перед исследованием образцы были обработаны в токе азота при температуре 250°C в течение 60 мин.

Каталитическая активность. Образцы испытывались в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$ . Испытания проводились с помощью каталитического комплекса ПКУ-2ВД. Состав реакционной газовой среды  $\text{N}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{H}_2 = 100 : 1 : 1$ ,  $\text{N}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 100 : 1 : 1$ ,  $\text{N}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{O}_2 = 100 : 1 : 1$ . Объемная скорость газа рассчитывается по формуле и составляла 20000 ч<sup>-1</sup>:

$$w = \frac{V_r}{V_{kt}} \text{ ч}^{-1}$$

$V_r$  – объем газа, м<sup>3</sup>/ч,  $V_{kt}$  – объем катализатора, м<sup>3</sup>.

Температура в реакторе варьировалась от 100 до 550°C. Для определения состава продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кри-

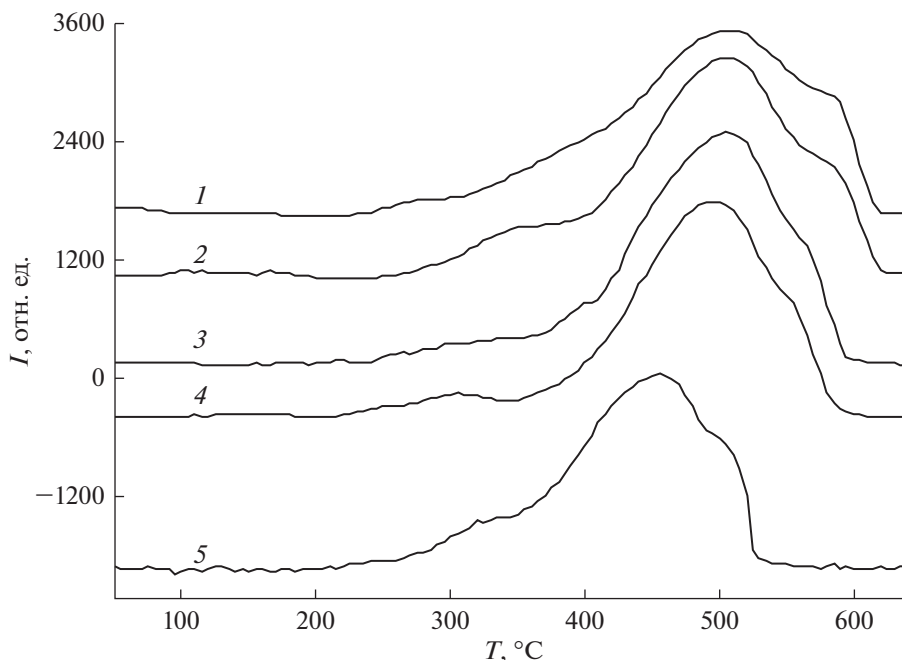


Рис. 1. Кривые ТПВ-H<sub>2</sub> K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Соотношения K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, мас. %: 1 – 1/99; 2 – 2/98; 3 – 3/97; 4 – 4/96; 5 – 5/95.

сталлюкс – 4000 М с детекторами по теплопроводности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

С целью изучения параметров процесса взаимодействия катализатора с водородом были выполнены исследования методом термопрограммированного восстановления водородом, которые приведены на рисунке 1. В ТПВ-H<sub>2</sub> спектрах образцов наблюдаются три области интенсивного поглощения водорода 250–370°C, 370–550°C и 550–620°C. Более слабый пик в интервале температур 180–300°C связан с восстановлением поверхностных частиц кобальта [9, 10]. Эти три пика характерны для восстановления CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и были приписаны восстановлению Co<sup>2+</sup> до металлического кобальта (первый) и последовательному восстановлению Fe<sup>3+</sup> до металлического железа при более высокой температуре. Ведение катионов калия приводит сдвигу пиков в область более низких температур. Общее поглощение водорода образцами увеличивается, что связано с сокращением в них содержания кобальта при введении калия. С ростом содержания калия величина поглощения в первом пике проходит через максимум, а во втором пике происходит смещение температуры с 505 до 455°C. Наблюдаемое снижение температуры начала восстановления для пиков может быть обусловлено уменьшением размера кристаллитов и небольшим увеличением удельной поверхности образцов. Очевидно, что взаимодействие между

катионами К и Со способствует восстановлению Co<sup>2+</sup> до Со<sup>0</sup> и Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>.

Сильно уширенные области 350–600°C в профилях образцов, в состав которых входит 1 мас. % K<sub>2</sub>O, отвечают присутствию ионов К, сильно связанного с ферритом кобальта. Схожим образом в появлении высокотемпературных пиков объясняется восстановлением шпинельных форм на поверхности катализатора. В сравнении с профилем восстановления 1% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> пики восстановления катализаторов 5% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> смещаются в сторону более низких температур. Это означает, что окислительно-восстановительная способность 5% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> увеличивается.

В процессе разложения N<sub>2</sub>O, что Со<sup>2+</sup> окисляется до Со<sup>3+</sup> атомом кислорода. Затем образованный таким образом Со<sup>3+</sup> должен быть восстановлен до Со<sup>2+</sup>, чтобы регенерировать активные центры. Добавка K<sub>2</sub>O в катализаторе, по-видимому, играет важную роль в ускорении этой стадии восстановления. Добавление K<sub>2</sub>O делает восстановление Со<sup>3+</sup> до Со<sup>2+</sup> и образование кислородных вакансий более разнообразным, что увеличивает структуру потока кислорода в решетке и увеличивает каталитическую активность катализатора. Температурные максимумы, наблюдаемые при 250–300°C, приписываются восстановлению адсорбированных форм кислорода.

Восстановление до Fe<sup>0</sup> происходит ступенчато от Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, называемого магнетитом, и продолжается до металлического железа. Проме-

жуточный оксид,  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ , не стабилен при температурах ниже  $570^\circ\text{C}$ . При температурах восстановления выше  $570^\circ\text{C}$  вюстит также должен учитываться в процессе восстановления. В этом случае восстановление происходит от  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  через  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  и продолжается затем до  $\text{Fe}^0$ .

Для образца 5%  $\text{K}_2\text{O}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наблюдается смещение максимума в область низких температур. Это свидетельствует о снижении энергии связи металл–кислород в этих оксидах. Для образца  $\text{K}_2\text{O}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с ростом содержания оксида калия 1% до 5% наблюдается тенденция к уменьшению количества водорода, поглощенного при восстановлении кислородсодержащих частиц на поверхности. Наблюдаемая тенденция указывает на уменьшение количества хемосорбированного кислорода на поверхности образцов при введении оксида калия в структуру  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в катализаторе, по-видимому, играет важную роль в ускорении стадии восстановления

Термопрограммированная десорбция кислородом была проведена, чтобы понять роль оксида калия в процессе разложения  $\text{N}_2\text{O}$  [11]. На рис. 2 показаны профили десорбции кислорода для катализаторов. Для катализатора  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и с добавлением  $\text{K}_2\text{O}$  1–5% пики десорбции наблюдались при температуре в интервалах  $50$ – $140^\circ\text{C}$ ,  $140$ – $195^\circ\text{C}$ ,  $195$ – $242^\circ\text{C}$ ,  $195$ – $285^\circ\text{C}$  и  $285$ – $422^\circ\text{C}$ . Добавление в количестве  $\text{K}_2\text{O}$  1–5% вызвало значительное изменение профиля, и пики десорбции имели большую площадь поверхности (рис. 2). Этот результат показывает, что десорбции кислорода способствует добавление  $\text{K}_2\text{O}$  в состав катализатора. Наибольшая интенсивность пика десорбции наблюдалась для катализатора  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с добавлением 4%  $\text{K}_2\text{O}$ , что указывает на то, что количество центров адсорбции кислорода коррелирует с активностью катализатора. Из рисунка 2 видно, что на этих пяти катализаторах появляется большой пик десорбции при температуре около  $157^\circ\text{C}$  на рис. 2.2, который принадлежит десорбции молекулярного кислорода  $\text{O}_2$ . Это связано с тем, что входит  $\text{K}_2\text{O}$  в решетку  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , образуя относительно однородный твердый раствор, при этом образуется больше кислородных вакансий на поверхности и в объемной фазе. По мере увеличения содержания до 4%  $\text{K}_2\text{O}$  на рис. 2.4 появляются два больших пика десорбции около  $208$  и  $258^\circ\text{C}$ , которые приписываются десорбции атомарного адсорбционного кислорода  $\text{O}^0$ . Пик десорбции при  $400$ – $500^\circ\text{C}$  объясняется десорбцией кислорода, адсорбированного решеткой, это в основном связано с восстановительной реакцией. Кроме того, с увеличением количества  $\text{K}_2\text{O}$  в образцах площадь пика десорбции кислорода катализатора  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  постепенно уменьшается, а температура десорбции снижается. Это связано с тем, что

введение до 5%  $\text{K}_2\text{O}$  приводит к определенному дефекту кристаллической решетки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , образуя множество кислородных вакансий, что способствует адсорбции кислорода на катализаторе и способствует миграции и десорбции кислорода в решетке.

Феррит кобальта промотированный  $\text{K}_2\text{O}$  характеризуется более высокой активностью в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  так, как адсорбирует меньшее количество кислорода. Поскольку десорбция кислорода из  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , промотированного оксидом калия, завершается при более низких температурах, то следует ожидать увеличения каталитической активности в области низких температур.

Также стоит отметить, что перенос кислорода влияет на хемосорбцию  $\text{N}_2\text{O}$ . Если кислород, скопившийся на поверхности частиц катализатора, не будет своевременно удален, хемосорбция  $\text{N}_2\text{O}$  будет подавлена. Быстрое выделение кислорода из частиц катализатора способствует хемосорбции  $\text{N}_2\text{O}$ .

Исследование каталитической активности образцов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , модифицированного катионами калия 1–5% в реакции разложения закиси азота показало, что разложение  $\text{N}_2\text{O}$  в присутствии оксида калия существенно выше по сравнению с чистой кобальтовой шпинелью.

Природа щелочной добавки увеличивает активность шпинельного катализатора в соответствии с порядком их ионного радиуса:  $\text{Li} < \text{Na} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Cs}$  [12]. Наблюдаемое увеличение или уменьшение активности катализатора, изображенное как сдвиг в ряду активности параметра  $T_{50\%}$ , можно объяснить химической природой (*s*-, *p*-, *d*-катионы) и расположением (поверхность, объем) примесей. Металлы, такие как Na, K, Cs, Rb, Sg и Ba, действуют как эффективные легирующие примеси, когда расположены на поверхности, оказывая сильное положительное влияние на характеристики шпинели. Среди поверхностных промоторов наиболее эффективными являются тяжелые щелочные металлы K, Rb и Cs, снижающие  $T_{50\%}$  до  $200^\circ\text{C}$ . В общем, элементы, которые считаются объемными добавками, можно разделить на две группы: окислительно-восстановительные (чаще всего катионы переходных металлов) и не окислительно-восстановительные (*s*- и *p*-катионы) добавки [13, 14].

Нами было исследовано влияние содержания  $\text{K}_2\text{O}$  в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на каталитическую активность в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при избыточном давлении 0.04 МПа. Показано, что добавка  $\text{K}_2\text{O}$  значительно снижает температуру полного разложения  $\text{N}_2\text{O}$ , которая симбатно уменьшается с увеличением количества  $\text{K}_2\text{O}$ .

Так для образца, содержащего  $\text{K}_2\text{O}$  в количестве 1% температура 50%-го превращения  $\text{N}_2\text{O}$  состав-

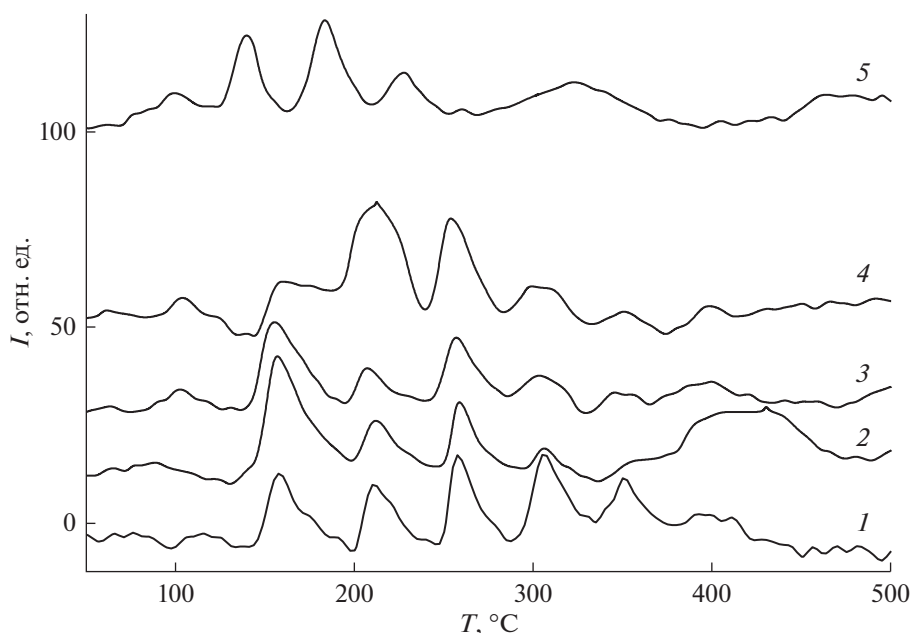


Рис. 2. ТПД-O<sub>2</sub> CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, модифицированного щелочным металлам K<sub>2</sub>O. Соотношения K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, мас. %: 1 – 1/99; 2 – 2/98; 3 – 3/97; 4 – 4/96; 5 – 5/95.

ляет 350°C тогда, как образца 5% K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> равна 275°C. Данные по активности (*T*<sub>50%</sub>, *T*<sub>100%</sub>) для других катализаторов приведены в табл. 1. Следует, отметить, что наблюдаемая, корреляция свидетельствует о существенном влиянии слабосвязанного кислорода в катализаторах на скорость протекания реакции, что согласуется с данными о лимитирующей стадии реакции разложения аз-

киси азота в области низких температур. При увеличении содержания щелочной промотирующей добавки свыше 5% приводит к спеканию катализатора K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при температуре эксплуатации свыше 450°C.

Процессы образования азотной кислоты в промышленной практике протекают как при поглощении оксидов азота водой, кислорода. Одновремен-

Таблица 1. Характеристики катализатора на основе K<sub>2</sub>O/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Состав газа, об. %			N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> : : N <sub>2</sub> O : : H <sub>2</sub>		
			100 : 1 : 1				100 : 1 : 1				100 : 1 : 1			
P, МПа			0.1				0.7				1.1			
Состав K <sub>2</sub> O/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , мас. %:	S <sub>уд</sub> м <sup>2</sup> /г	D <sub>окр</sub> нм	T <sub>50%</sub> °C T <sub>100%</sub>											
1/99	35	18	350	390	380	340	362	350	270	352	280	260		
			500	550	530	490	400	450	340	380	350	320		
2/98	40	16	340	365	355	320	355	345	260	345	270	240		
			480	530	520	475	390	420	330	370	345	310		
3/97	38	15	330	350	345	310	320	320	230	310	365	210		
			475	525	515	465	375	410	320	365	335	300		
4/96	40	12	315	340	310	305	310	310	210	300	240	200		
			460	500	480	450	367	400	300	357	320	260		
5/95	45	10	310	320	315	310	300	300	200	290	230	180		
			445	480	460	437	350	380	270	340	300	245		

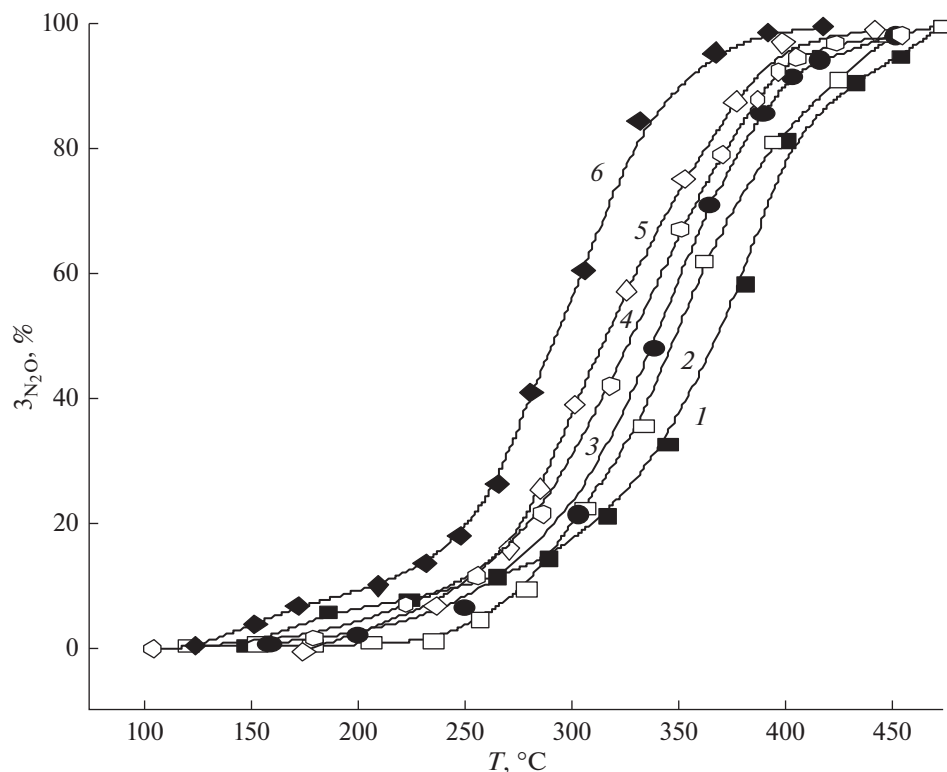


Рис. 3. Каталитическая активность  $K_2O/CoFe_2O_4$ . Соотношения  $K_2O/CoFe_2O_4$ , мас. %: 1 – 0/100; 2 – 1/99; 3 – 2/98; 4 – 3/97; 5 – 4/96; 6 – 5/95. Избыточное давление: 0.04 МПа.

ное присутствие кислорода и воды препятствует разложению  $N_2O$  в основном в той же степени. Однако природа ингибирующего действия воды и кислорода заметно отличается. Принимая во внимание, что в случае воды она заключается в простой блокировке активной поверхности. Поскольку наличие кислорода и водяного пара оказывает значительное влияние на процесс разложения закиси азота, то в работе показано тормозящее действие этих компонентов на активность  $K_2O/CoFe_2O_4$  в процессе разложения  $N_2O$ .

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о снижении активности катализатора при наличии ингибиторов в реакционной смеси. В присутствии водяного пара увеличивается температура зажигания катализатора. В результате полное разложение  $N_2O$  достигается при температуре  $320^\circ C$ . Пары воды оказывают более сильное ингибирующее действие предположительно из-за конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора. Таким образом, добавка калия способствует повышению не только активности, но и устойчивости катализатора к воздействию ингибиторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом механохимического синтеза приготовлена серия оксидных катализаторов модифицированных катионами калия 1–5%  $K_2O/CoFe_2O_4$  со структурой шпинели. Показано, что при возрастании содержания калия происходит незначительное увеличение удельной поверхности образцов и снижение степени окристаллизованности шпинели за счет повышения дисперсности частиц и их дефектности. Согласно данным  $TPD-O_2$  и  $TPO-H_2$  с ростом содержания катионов калия в структуре шпинели увеличивается количество слабосвязанных форм кислорода и одновременно снижается температура полного восстановления водородом. Выявлена корреляция между каталитической активностью образцов в реакции разложения закиси азота и количеством наиболее слабосвязанного (десорбируемого при низких температурах) кислорода. Максимальной активностью характеризуется образец 5%  $K_2O/CoFe_2O_4$ , для которого наблюдается снижение температуры  $T_{50\%}$  закиси азота на  $100^\circ C$  по сравнению с незамещенной шпинелью  $CoFe_2O_4$ . Выявлено влияние паров воды, кислорода и водорода на активность катализатора в реакции разложения закиси азота.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки РФ на 2012-2022) тема № FZZW-2020-0010) и при стипендиальной поддержке Президента РФ (№ 15493ГУ/2020). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

ТПД	термопрограммированная десорбция
ТПВ-H <sub>2</sub>	термопрограммированное восстановление водородом
ТПД-O <sub>2</sub>	термопрограммированная десорбция кислорода
S <sub>уд</sub>	удельная поверхность образцов носителя, м <sup>2</sup> /г
D <sub>окр</sub>	размер частиц, нм
V <sub>г</sub>	объем газа, м <sup>3</sup> /ч
V <sub>кт</sub>	объем катализатора, м <sup>-3</sup>
w	объемная скорость газа, ч <sup>-1</sup>
T <sub>50</sub> , %	температура половинного разложения закиси азота, °С
T <sub>100</sub> , %	температура полного разложения закиси азота, °С
X <sub>N<sub>2</sub>O</sub>	степень конверсии N <sub>2</sub> O, %
I	интенсивность сигнала детектора, отн. един.
P	давление в реакторе, МПа

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reuel R.C., Bartholomew C.H.* The stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation // *J. Catal.* 1984. V. 85 P. 63. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90110-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90110-6)
2. *Bartholomew C.H., Reuel R.C.* Cobalt-support interactions: Their effects on adsorption and CO hydrogenation activity and selectivity properties // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985. V. 24. P. 56. <https://doi.org/10.1021/i300017a011>
3. *Zowtiak J.M., Bartholomew C.H.* The kinetics of H<sub>2</sub> adsorption on and desorption from cobalt and the effects of support thereon // *J. Catal.* 1983. V. 83. P. 107. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90034-9)
4. *Tejuca L.G., Bell A.T., Fierro J.L.G., Pena M.A.* Surface behavior of reduced LaCoO<sub>3</sub> as studied by TPD of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> probes and by XPS // *Appl. Surf. Sci.* 1988. V. 31. P. 301. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(88\)90095-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(88)90095-5)
5. *Ильин А.П.* Производство азотной кислоты: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Кунин, А.А. Ильин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2011. 269 с.
6. *Близнак О.Н., Клещев Н.Ф., Огурцов А.Н.* Оптимизация процесса селективного низкотемпературного восстановления N<sub>2</sub>O аммиаком. Модификация оксидной каталитической системы // *Интервені технології та енергозбереження.* 2013. № 3. С. 50.
7. *Матвишак В.А., Третьяков В.Ф.* Роль поверхностных структур в селективном восстановлении оксидов азота углеводородами на оксидных катализаторах // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 2008. Т. LII. № 4. С. 151.
8. *Гайдей Т.П., Кокорин А.И., Пиллет Н. и др.* Каталитическая активность металлических и нанесенных оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота // *Журн. Физической Химии.* 2007. Т. 81. № 6. С. 1028.
9. *Olusola O.J., Sudip M.* Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in  $\gamma$ -alumina supported cobalt catalysts // *J. Petroleum Technology and Alternative Fuels.* 2016. V. 7. № 1. P. 1 <https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122>
10. *Тихомиров С.А., Трегубова И.В., Алымов М.И., Тарасов О.Д., Коровкина Н.Ф.* Низкотемпературное водородное восстановление кобальтовых порошков // *Физика и химия обработки материалов.* 2010. № 6. С. 73.
11. *Садьков В.А., Лунин В.В., Розовский А.Я. и др.* Разработка в России новых катализаторов и процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке // *Зеленая химия России: Сб. статей.* М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 64.
12. *Sylwia W., Gabriela G., Paweł S., Zbigniew S. and Andrzej K.B.* Surface and Interface Promotion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the Low-Temperature N<sub>2</sub>O Decomposition Catalysis // *Catalysts.* 2020. № 10. P. 41. <https://doi.org/10.3390/catal10010041>
13. *Katerina K., Katerina P., Kvetuše J., Dagmar F., Martin K., Lucie O.* K-Modified Co-Mn-Al Mixed Oxide-Effect of Calcination Temperature on N<sub>2</sub>O Conversion in the Presence of H<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> // *Catalysts.* 2020. № 10. P. 1134. <https://doi.org/10.3390/catal10101134>
14. *Kimihiko A., Chie O., Shinji I., Yasushi S., Masashi I.* Potassium-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for direct decomposition of N<sub>2</sub>O // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2008. V. 78. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120435>