УДК 544.4+502.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ N₂O НА ОКСИДАХ 1% Cs/Mg_xCo_{3 -x}O₄ (x = 0-0.9)

© 2020 г. Ю. А. Иванова^{а, *}, Е. Ф. Сутормина^а, Л. А. Исупова^а

 ^aΦГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: ivanova@catalysis.ru Поступила в редакцию 03.02.2020 г. После доработки 10.03.2020 г.

Принята к публикации 18.03.2020 г.

Методом осаждения из растворов нитратов с использованием $(NH_4)_2CO_3$ в качестве осадителя с последующим модифицированием сухого осадка цезием по методу Ресhini и прокаливанием получены смешанные оксиды 1% Cs/Mg_xCo_{3 – x}O₄ (x = 0-0.9) со структурой шпинели. Полученные образцы исследовали методами РФА, БЭТ, СЭМ, ТПВ, ТПД. Показано, что увеличение содержания магния 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°С. Наибольшей активностью обладает катализатор 1% Cs/Mg_{0.1}Co_{2.9}O₄, характеризующийся наличием максимального количества слабосвязанных форм кислорода. Продемонстрировано, что присутствие кислорода или воды в реакционной смеси снижает активность вышеуказанного катализатора при 250°С на 10 или 80% соответственно, после чего катализатор работает стабильно в течение не менее 25 ч. Активность катализатора восстанавливается после термообработки.

Ключевые слова: замещенная кобальтовая шпинель, разложение закиси азота, слабосвязанные формы кислорода

DOI: 10.31857/S0453881120040103

ВВЕДЕНИЕ

Двойные оксиды магния—кобальта со структурой шпинели, $Mg_xCo_{3-x}O_4$, представляют большой интерес для исследований, поскольку могут применяться в различных областях. Так, $MgCo_2O_4$ является перспективным электродным материалом, обладающим превосходной теоретической емкостью и длительной стабильностью цикла [1, 2]. Это соединение может использоваться и в качестве элементов газовых сенсоров, демонстрируя быстроту реакции и чувствительность к таким соединениям, как этанол и ацетон [3]. Катализаторы на основе $Mg_xCo_{3-x}O_4$, нанесенные на корунд или металлическую фольгу, продемонстрировали высокую активность в реакции окисления метана при температурах >800°C [4]. Было показано, что увеличение содержания магния в оксидах способствует термостабильности таких катализаторов.

Значительный интерес вызывает применение таких соединений в качестве катализаторов низкотемпературного разложения закиси азота — парникового газа, способствующего разрушению озонового слоя в стратосфере [5, 6]. В работе [7] было обнаружено, что $MgCo_2O_4$ обладает наибольшей каталитической активностью (самой низкой температурой полупревращения N_2O) среди других двойных оксидов со структурой шпинели $MeCo_2O_4$ (Me: Fe, Co, Ni, Zn) благодаря наличию вакансий, которые играют важную роль в протекании реакции, поскольку способствуют формированию слабосвязанных форм кислорода.

Предполагается, что разложение закиси азота может протекать по двум основным механизмам: в области низких температур – по механизму Лэнгмюра—Хиншельвуда (II) и в области высоких температур – по механизму Элей–Ридела (III) [6]:

$$N_2O + S \rightarrow N_2 + S...O_{surf},$$

диссоциативная адсорбция N₂O, (I)

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофазовый анализ; БЭТ — метод Брунауэра-Эммета-Теллера; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; ППВ-H₂ — термопрограммированное восстановление водородом; ППД O_2 — термопрограммируемая десорбция кислорода; Л-Х — механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда: Э-Р — механизм Элей-Ридела; ОКР — область когерентного рассеяния; De-NO_x — удаление окислов азота; СКВ — селективное каталитическое восстановление.

 $\begin{array}{ll} 2S \dots O_{surf} \rightleftarrows 2S + O_2, \\ \mbox{десорбция } O_2 \mbox{ по механизму } \mbox{Л-X}, \end{array} (II) \end{array}$

$$S...O_{surf} + N_2O \rightarrow S + O_2 + N_2,$$

десорбция O_2 по механизму Э–Р, (III)

где S – активный центр.

Лимитирующей стадией этого каталитического процесса является десорбция кислорода (II, III) с поверхности катализатора.

Введение магния в состав шпинели Со₃О₄ в значительной степени изменяет ее каталитические свойства. Так, в работе [8] было показано, что при использовании катализатора на основе Mg_{0.54}Co_{2.46}O₄ конверсия закиси азота достигает 50% уже при 140°С, тогда как для Со₃О₄ – при температуре около 300°С. Кроме того, дополнительное модифицирование катализатора щелочными катионами увеличивает активность и стабильность его работы. Так, образец 0.02% К/МgCo₂O₄ продемонстрировал высокую стабильность в процессе его непрерывной работы в течение 50 ч при 400°С в присутствии кислорода [9], что свидетельствует о перспективности использования таких систем в промышленных условиях. Однако систематического исследования влияния содержания магния в оксидах Mg_xCo_{3 - x}O₄ и модифицирования этих оксидов катионами щелочных металлов на их каталитическую активность в реакции разложения N₂O и стабильность в условиях функционирования катализатора при очистке газовых выбросов до сих пор не было выполнено.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния состава замещенной шпинели $Mg_xCo_{3-x}O_4$ (x = 0-0.9) на каталитическую активность в реакции разложения закиси азота при низких температурах. Дополнительно образцы модифицировали катионами Cs, поскольку известно, что катионы щелочных металлов позволяют дополнительно повысить активность кобальтовой шпинели в реакции разложения N₂O [10, 11], и авторами [10] было показано, что наиболее сильное воздействие среди щелочных металлов оказывает Cs. Модифицирование было выполнено методом Pechini, позволяющим получить более активный катализатор по сравнению с методом пропитки [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Cs/Mg_xCo_{3 – x}O₄ (x = 0-0.9) получали методом совместного осаждения. Для синтеза использовали водные растворы Co(NO₃)₂ · 6H₂O и Mg(NO₃)₂ · 6H₂O в стехиометрическом соотношении катионов, необходимом для получения смешанной шпинели заданного состава. Осаждение вели при комнатной температуре и pH 8–8.5 с применением в качестве осадителя (NH₄)₂CO₃. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали до pH 7 и сушили в течение 10 ч при 120°С. Высушенный осадок модифицировали цезием с добавлением в пропиточный раствор нитрата цезия этиленгликоля и лимонной кислоты (методом Pechini). Вся серия образцов содержала 1 мас. % Сs. Полученные образцы прокаливали в течение 2 ч при 450°С.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ("Bruker", Германия) с использованием излучения Си $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å). Образцы сканировали по точкам с интервалом 0.05° в диапазоне 20 от 10° до 70°. Расчет структурных параметров проводили с помощью программы FullProff.

Удельную поверхность (S_{yg} , M^2/Γ) образцов измеряли методом БЭТ по термодесорбции аргона.

Для анализа методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяли микроскоп JSM-6460LV ("JEOL", Япония), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

Исследование образцов методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂) выполняли в проточной установке с детектором по теплопроводности для фракции катализаторов 0.25-0.50 мм. Предварительно образцы тренировали в аргоне при 200°С в течение 30 мин с последующим охлаждением в Ar до комнатной температуры. Навеска образцов составляла 10 мг, скорость подачи восстановительной смеси (10% H₂ в аргоне) — 40 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью 10 град/мин до 900°С.

Изучение образцов методом термопрограммируемой десорбции кислорода (ТПД $-O_2$) осуществляли в проточной установке, анализ смеси на выходе из реактора проводили с помощью масс-спектрометра QMS 100 ("SRS – Stenford Research Systems", США). Предварительно образцы обрабатывали в смеси 20% O_2 в Не в течение 60 мин при 450°С, после чего охлаждали до комнатной температуры. Навеска образцов составляла 200 мг, скорость подачи Не – 3.6 л/ч, скорость нагрева – 10° С/мин до 450°С. Количество десорбируемого кислорода в монослоях рассчитывали в предположении, что в монослое содержится 1 × 10^{19} атомов O/м².

Каталитическую активность в реакции разложения N_2O для фракции катализатора 0.25–0.50 мм изучали на установке с проточным реактором при температурах 130–430°C и объемной нагрузке 9000 ч⁻¹. Состав реакционной смеси: 1900 ppm N_2O в Не. Длительные испытания проводили в газовой смеси 3% O_2 или 2.5% H_2O при температуре 250°C. Концентрацию закиси азота на входе и выходе из реактора определяли в режиме *online* при температуре 120°C с помощью ИК-фурье-

спектрометра ФТ-801 ("Симекс", Россия). Степень превращения рассчитывали по формуле:

$$X_{\rm N_{2O}} = \frac{C_{\rm N_{2O}}^{\rm pa_{3J}}}{C_{\rm N_{2O}}^{\rm mex}} \times 100\%,$$

где C_{N_2O} — концентрация разложившегося газа, $C_{N_2O}^{\mu cx}$ — исходная концентрация газа.

Скорость реакции разложения закиси азота оценивали в предположении реакции первого порядка по формуле:

$$R_{\rm N_2O} = \frac{UN_{\rm A}}{mS_{\rm y_{II}}} \ln \frac{1}{(1-x)}$$
, молекул м⁻² c⁻¹,

где U – скорость реакционной смеси, моль/с; $N_{\rm A}$ – постоянная Авогадро; m – масса, г; $S_{\rm yg}$ – удельная поверхность, м²/г; x – доля превращенного N₂O.

Температура, при которой конверсия N_2O составляла 50% (обозначена как T_{50} – температура полупревращения закиси азота), являлась мерой активности катализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов 1% $Cs/Mg_xCo_{3-x}O_4$ (x = 0-0.9).

Катализаторы, содержащие небольшое количество магния (x = 0 - 0.3), представляют собой хорошо окристаллизованную шпинель (пространственная группа Fd-3m), типичную для Co₃O₄. С повышением содержания магния в образцах (x = 0.5 - 0.9) наблюдается существенное уширение рентгеновских пиков. Ранее в [13] при исследовании формирования шпинели $Ni_{r}Co_{3} - rO_{4}$ (x = = 0 - 0.9) было обнаружено ограниченное вхождение катионов никеля в решетку кобальтовой шпинели, приводящее к образованию фазы оксида никеля при увеличении х. Однако в нашем случае появления фазы оксида магния не наблюдается, что свидетельствует об образовании непрерывного ряда гомогенных твердых растворов в изучаемых оксидах.

В табл. 1 приведены рассчитанные параметры кристаллической ячейки образующейся кобальтмагниевой шпинели для полученных образцов, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины удельной поверхности (S_{yg}). Наблюдается незначительное увеличение параметра кристаллической решетки магний-кобальтовой шпинели при повышении содержания магния, хотя ионный радиус Mg²⁺ (0.72 Å) несколько меньше ионного радиуса Co²⁺ (0.74 Å) [14], что может свидетельствовать о формировании инвертированной шпинели. Так, в работе [15] было обнаружено, что смешанные оксиды магния-ко-

водородом На рис. 3 представлены данные по восстановле-

Термопрограммированное восстановление

На рис. 3 представлены данные по восстановлению водородом незамещенной модифицированной кобальтовой шпинели 1% Cs/Co₃O₄, а также

Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄: *x* равен 0 (*1*), 0.1 (*2*), 0.3 (*3*), 0.5 (*4*), 0.7 (*5*) и 0.9 (*6*).

бальта являются частично инвертированными шпинелями, где часть катионов магния замещает катионы Co^{3+} в октаэдрическом положении: $Mg_{x-\alpha}^{2+}Co_{x-\alpha}^{3+}(Co_{2-\alpha}^{3+}Mg_{\alpha}^{2+})O_4$. В этом случае ионный радиус катионов Mg^{2+} (0.72 Å) существенно превышает ионный радиус Co^{3+} (0.61 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели и существенному искажению ее структуры. Рассчитанный нами параметр решетки в для образца 1% Cs/Mg_{0.9}Co_{2.1}O₄ соответствует параметру решетки MgCo₂O₄, представленному в литературе (a = 8.099 Å) [16].

При повышении содержания магния наблюдается монотонный рост величины ОКР и увеличение удельной поверхности образцов, что свидетельствует о существенном снижении размеров кристаллитов шпинели. Не исключено также формирование в кристаллитах дефектов.

Сканирующая электронная микроскопия

Для изучения текстуры образцов был использован метод СЭМ. Полученные фотографии образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄ с x = 0.1 и 0.9 представлены на рис. 2.

Оба образца имеют рыхлую пористую структуру, при этом наблюдаются лишь незначительные отличия. Размеры зерен образца с x = 0.1 варьируются в интервале 0.7-3 мкм. Образец с x = 0.9 обладает более однородным распределением зерен, средний размер которых составляет ~0.9 мкм.



											,		
	Фазовый состав	Параметр решетки а, Å	OKP, Å	<i>S</i> _{уд} , м ² /г	т ₅₀ , °С	тпд				ТПВ			
Степень замещения <i>х</i>						<i>Т</i> ₁ , °С	ΣО × 10 ²⁰ , атом О/г	Ө ₁ , монослои	Ө _П , монослои	<i>Т</i> ₂ , °С	$\begin{array}{l} H_2 \times 10^{-3}, \\ \text{motely} \\ \text{co}^{3+} \rightarrow \text{co}^{2+} \end{array}$	$H_2 \times 10^{-3}$, mojib/r $Co^{2+} \rightarrow Co^0$	$\Sigma H_2 \times 10^{-3}$, mojib/r
0	Шпинель	8.083	380	12	275	110	0.10	0.9	—	230	4	12.6 (12.3)*	16.6
0.1	Шпинель	8.084(4)	210	36	209	73	0.25	2.5	3.4	202	4.2	11.9 (12.0)*	16.1
0.3	Шпинель	8.091(0)	120	51	230	78	0.43	1.3	7.2	_	_	-	_
0.5	Шпинель	8.091(1)	120	57	257	98	0.49	1.2	7.4	—	—	—	—
0.7	Шпинель	8.094(1)	60	107	238	98	0.63	0.75	6.7	—	—	—	—
0.9	Шпинель	8.099(4)	45	144	220	100	1.07	0.74	5.2	195	3.8	9.4 (9.9)*	13.2

Таблица 1. Физико-химические свойства приготовленных катализаторов 1% Cs/Mg_xCo_{3-x}O₄ (x = 0 - 0.9)

* Теоретически рассчитанное количество Со в образцах, моль/г.

Примечание. T_{50} – температура полупревращения закиси азота, °C; T_1 – температура начала десорбции кислорода при ТПД, °C; T_2 – температура начала восстановления образцов при ТПВ, °C; Θ_{II} и Θ_{II} – количество удаляемых монослоев кислорода при ТПД кислорода при температурах первого и второго пиков соответственно; ΣΟ – общее количество удаляемого кислорода при ТПД; H₂ – суммарное количество поглощаемого водорода при ТПВ-H₂. Прочерки означают, что данные отсутствуют.

магнийсодержащих образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3-x}O₄ с x = 0.1 и 0.9. На кривых ТПВ-Н₂ образцов наблюдается два пика поглощения: низкотемпературный в области 180–320°С, соответствующий восста-новлению Со³⁺ до Со²⁺, и высокотемпературный при 320–600°С, относящийся к восстановлению Co^{2+} до Co^{0} [9, 12]. Замещение катионов кобальта на катионы магния приводит к сдвигу пиков: низкотемпературного – в область более низких температур, а высокотемпературного – в область более высоких температур. Общее поглощение водорода образцами уменьшается, что связано с сокращением в них содержания кобальта при замещении на магний. С ростом содержания магния величи-

на поглощения водорода в первом пике прохо-

дит через максимум, а во втором пике падает. Наблюдаемое снижение температуры начала восстановления для первого пика может быть обусловлено уменьшением размеров кристаллитов и увеличением удельной поверхности образцов, что согласуется с данными РФА и БЭТ. Кроме того, нельзя исключить влияния вводимого магния на изменение прочности связи решеточного кислорода, поскольку понижается также температура максимума восстановления.

Повышение температуры максимума второго пика с ростом содержания магния может быть обусловлено присутствием в образце твердого раствора CoO-MgO. Авторы [17] наблюдали его образование при синтезе MgCo₂O₄. Температура



Рис. 2. Данные СЭМ для образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄: *x* равен 0.1 (а) и 0.9 (б).

восстановления такого твердого раствора варьировалась в диапазоне 500–1000°С в зависимости от соотношения CoO/MgO. С формированием подобного соединения может быть связан сдвиг второго пика в высокотемпературную область в процессе $T\Pi B-H_2$ образцов. Не исключено, что появление на кривой восстановления образца 1% Cs/Mg_{0.9}Co_{2.1}O₄ плеча при 515°С может быть обусловлено наличием двух твердых растворов, различающихся содержанием катионов магния.

Расчеты показывают, что общее количество водорода (табл. 1), израсходованного на восстановление образца с x = 0, близко к теоретически рассчитанной величине (16.6×10^{-3} моль H_2/Γ).

Если исходить из предположения о том, что первый пик соответствует восстановлению катионов Co³⁺ до Co²⁺, то, судя по количеству поглошенного водорода, катионы Co³⁺ полностью не восстанавливаются. Дальнейшее восстановление Со³⁺ наряду с параллельным восстановлением Со²⁺ происходит при более высокой температуре и соответствует второму пику. Об этом говорит также большее количество поглощенного водорода, соответствующего второму пику, чем рассчитанное количество Н₂, необходимое для полного восстановления всех катионов Со⁺² в образце (на полное восстановление 1 моль Со²⁺ должен приходится 1 моль H_2). Однако в образцах с x = 0.1и 0.9 катионы Со³⁺ при температуре первого пика полностью восстанавливаются. Более того, расчет показывает, что количество поглощенного водорода в первом пике, превышает количество, необходимое для восстановления Со³⁺, в то время как поглощение водорода во втором пике снижено и не соответствует количеству кобальта в образцах. Это можно объяснить тем, что при температуре первого пика происходит более глубокое восстановление части катионов Co⁺³ (до Co⁰). Восстановление MgO водородом в условиях эксперимента не рассматривается.

Таким образом, модифицирование образцов магнием, приводящее к увеличению удельной поверхности, существенно снижает температуры начала восстановления образцов и максимума низкотемпературного пика, что свидетельствует о ослаблении прочности связи кислорода в оксиде. Можно ожидать, что это приведет и к изменению прочности связи кислорода на поверхности

Термопрограммируемая десорбция кислорода

Для оценки прочности связи кислорода с поверхностью в приготовленных образцах, содержащих различное количество магния, был использован метод ТПД. На кривых ТПД $-O_2$ образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄ (x = 0-0.9), представленных на рис. 4, можно выделить два пика десорбции кисПоглощение водорода, моль_{на} $r^{-1} c^{-1}$



Рис. 3. Кривые ТПВ-Н₂ образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 – x}O₄: *x* равен 0 (*1*), 0.1 (*2*) и 0.9 (*3*).

лорода — низкотемпературный в области 80— 300°С и высокотемпературный в области 300— 500°С.

Анализ кривых показал, что введение магния приводит к понижению температуры начала десорбции и возрастанию общего количества удаляемого при ТПД кислорода в 10 раз (табл. 1), главным образом, за счет увеличения десорбции в высокотемпературной области, при этом число удаляемых монослоев кислорода наибольшее для образца с x = 0.5. Интересно, что экстремальный характер носит и изменение количества десорбируемого кислорода в низкотемпературной области, но максимум достигается для образца с x = 0.1. Для этого же образца отмечается минимальная температура начала десорбции кислорода. Увеличение обшего количества десорбируемого с поверхности образцов кислорода при повышении степени замещения может быть обусловлено ростом удельной поверхности и дефектности образцов, что коррелирует с данными ТПВ-H₂, свидетельствующими о снижении температуры восстановления образцов.

Активность в реакции разложения N₂O

Исследование каталитической активности образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 – x}O₄ (x = 0-0.9) в реакции разложения закиси азота в модельной смеси, содержащей 0.15% N₂O в гелии, показало, что кон-



Рис. 4. Кривые ТПД-О₂ образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄: *x* равен 0 (*1*), 0.1 (*2*), 0.3 (*3*), 0.5 (*4*), 0.7 (*5*) и 0.9 (*6*).

версия N₂O в присутствии магнийсодержащих катализаторов существенно выше по сравнению с незамещенной кобальтовой шпинелью, модифицированной катионами цезия (рис. 5а). Так, для образца с x = 0.1 температура полупревращения N₂O составляет 209°C, тогда как для незамещенной кобальтовой шпинели этот показатель равен 275°С. Данные по активности (T_{50}) для других катализаторов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄ приведены в табл. 1. Видно, что наиболее активен образец со степенью замещения x = 0.1. На рис. 56 представлены кривые зависимости удельной каталитической активности образцов (скорости реакции) от температуры. Из рис. 56 следует, что 1% Cs/Mg₀₁Co₂₉O₄ обладает также и самой высокой удельной каталитической активностью.

Можно отметить, что именно этот образец (x=0.1) характеризуется максимальным количеством удаляемых при температурах первого пика монослоев кислорода (2.5) и одновременно минимальной температурой начала десорбции кислорода (73°С). При дальнейшем увеличении содержания магния наблюдается снижение удельной каталитической активности катализаторов, при этом повышается температура начала десорбции кислорода и уменьшается количество монослоев удаляемого кислорода в низкотемпературной области десорбции. Полученные данные об активности образцов с различной степенью замещения *x* (ряд активности: x = 0.1 > x = 0.3 > x = 0, 0.5, 0.7, 0.9) и данные ТПД $-O_2$ в области низких (1 пик десорбции) температур – количество удаляемого кислорода (x = 0.1 > x = 0.3, 0.5 > x = 0, 0.7, 0.9) и температура начала десорбции (x = 0.1 < x = 0.3 < x = 0.5, 0.7, 0.9 < x = 0) – хорошо коррелируют (табл. 1, рис. 5б).

Наблюдаемая корреляция свидетельствует о существенном влиянии слабосвязанного кислорода в катализаторах на скорость протекания реакции, что согласуется с данными [6] о лимитирующей стадии реакции разложения закиси азота в области низких температур. Аналогичные результаты были получены для катализаторов 2% Cs/Ni_xCo_{3 - x}O₄ (x = 0-0.9) в наших предыдущих работах [12, 13].

Следует отметить, что в реальных условиях отходящие газы производств азотной и адипиновой кислот помимо закиси азота содержат кислород и пары воды [19], которые могут оказывать ингибирующее действие на катализатор. Поэтому было исследовано влияние O2 и H2O на стабильность работы наиболее активного образца 1% Cs/Mg₀₁Co₂₉O₄ при 250°C в течение 30 ч в реакции разложения N₂O. Данные, представленные на рис. 6, свидетельствуют о снижении активности катализатора при наличие ингибиторов в реакционной смеси. Падение конверсии закиси азота в присутствии паров H₂O в первых 5 ч составило 80%, в присутствии О₂-10%. Пары воды оказывают более сильное ингибирующее действие предположительно из-за конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора, согласно [20–22]. Основная потеря активности происходит в течение первых ~5 ч, затем катализатор стабильно работает на протяжении 25 ч. Нагревание дезактивированного катализатора в инертной среде (в токе Не) при температуре 450°С полностью восстанавливает его активность, что находится в соответствии с литературными сведениями [23, 24]. Можно отметить, что образец 1% Cs/Co₃O₄ при испытании в присутствии H₂O при температуре 300°C полностью дезактивируется, а в присутствии О2 теряет 45% активности в течении первых ~5 ч работы (рис. 6, кривая 4). Таким образом, добавка магния способствует повышению не только активности, но и устойчивости катализатора к воздействию ингибиторов.

Выполнена оценка перспектив использования модифицированных магний-кобальтовых шпинелей для низкотемпературной (250–300°С) очистки газовых выбросов от закиси азота в про-





Рис. 5. Зависимость степени превращения N_2O (а) и скорости реакции (б) от температуры для образцов 1% Cs/Mg_xCo_{3 - x}O₄: *x* равен 0 (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.7 (5) и 0.9 (6). Время контакта – 9000 ч⁻¹.

изводстве азотной кислоты в составе комбинированной системы очистки отходящих газов от NO_x и N₂O [25]. Расчеты (использованы данные по стабилизированной активности после потери первоначальной активности) показывают, что при 250°C катализатор 1% Cs/Mg_{0.1}Co_{2.9}O₄, расположенный в реакторе De-NO_x после катализатора



Рис. 6. Изменение степени превращения N_2O во время испытаний катализатора 1% $Cs/Mg_{0.1}Co_{2.9}O_4$ в реакционных смесях N_2O (*1*), $N_2O + O_2$ (*2*) и $N_2O + H_2O$ (*3*) при 250°С и образца 1% Cs/Co_3O_4 в реакционной смеси $N_2O + O_2$ (*4*) при 300°С. Время контакта – 9000 ч⁻¹.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020

СКВ NO аммиаком, при высоте слоя 0.4 м способен обеспечить степень разложения N_2O не менее 98%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом осаждения с последующим модифицированием осадков катионами Cs приготовлена серия оксидных катализаторов 1% Сs/Mg_xCo_{3-x}O₄ (x = 0 - 0.9) со структурой шпинели. Показано, что при возрастании содержания магния происходит увеличение удельной поверхности образцов и снижение степени окристаллизованности шпинели за счет повышения дисперсности частиц и их дефектности. Согласно данным ТПД-О2 и ТПВ-H₂ с ростом содержания катионов магния в структуре шпинели увеличивается количество слабосвязанных форм кислорода и одновременно повышается стабильность оксидов (температура восстановления водородом). Найдена корреляция между каталитической активностью образцов в реакции разложения закиси азота и количеством наиболее слабосвязанного (десорбируемого при низких температурах) кислорода. Максимальной активностью характеризуется образец 1% Cs/Mg_{0.1}Co_{2.9}O₄, для которого наблюдается снижение температуры полупревращения закиси азота на 70°С по сравнению с незамещенной шпинелью 1% Cs/Co₃O₄. Выявлено обратимое влияние паров воды на активность катализатора в реакции разложения закиси азота при 250°С.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи приносят искреннюю благодарность Н.А. Рудиной за исследование образцов методом СЭМ и В.А. Рогову за проведение экспериментов по ТПВ-Н₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710090-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krishnan S.G., Reddy M.V., Harilal M., Vidyadharan B., Misnon I.I., Ab Rahim M.H., Ismail J., Jose R. // Electrochim. Acta. 2015. V. 161. P. 312.
- Xu J., Wang L., Zhang J., Qian J., Liu J., Zhang Z., Zhang H., Liu X. // J. Alloys Compoun. 2016. V. 688. Part B. P. 933.
- 3. Rathinavel S., Vadivel S., Balaji G. // Optical Fiber Technol. 2019. V. 48. P. 218.
- 4. *Zhao L., Ji S., Yin F., Lu Z., Liu H., Li C.* // J. Natur. Gas Chem. 2006. V. 15. № 4. P. 287.
- Perez-Ramurez J., Kapteijn F., Schoffel K., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B. Environ. 2003. V. 44. P. 117.
- Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B. Environ. 1996. V. 9. P. 25.
- Russo N., Fino D., Saracco G., Specchia V. // Catal. Today. 2007. V. 119. P. 228.
- Yan L., Ren T., Wang X., Ji D., Suo J. // Appl. Catal. B. Environ. 2003. V. 45. P. 85.
- Zheng L., Li H.-J., Xu X.-F. // J. Fuel Chem. Technol. 2018. V. 46. № 5. P. 569.
- 10. Stelmachowski P., Maniak G., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1062.

- Abu-Zied B.M., Asiri A.M. // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. P. 1837.
- Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Вовк Е.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 773.
- 13. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Рогов В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 365.
- Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва: Диалог-МГУ, 2000. 291 с.
- Krezhov K., Konstantinov P. // J. Phys: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 543.
- Krishnan S.G., Reddy M.V., Harilal M., Vidyadharan B., Misnon I.I., Ab Rahim M.H., Ismail J., Jose R. // Electrochim. Acta. 2015. V. 161. P. 312.
- Wang H.Y., Ruckenstein E. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 209. P. 207.
- Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Duch J., Cmil K., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 168–169. P. 509.
- 19. *Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A.* // Appl. Catal. B: Erwiron. 1996. V. 9. P. 25.
- 20. Piskorz W. Zasada F., Stelmachowski P., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Today. 2008. V. 137. P. 418.
- Franken T., Palkovits R. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 176–177. P. 298.
- 22. Amrousse R., Tsutsumi A., Bachar A., Lahcene D. // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 450. P. 253.
- 23. *Marnellos G.E., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A.* // Appl. Catal. B: Environ. 2003. V. 46. P. 523.
- 24. Zabilskiy M., Djinovi P., Tchernychova E., Pintar A. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 197. P. 146.
- 25. Ivanova Yu.A., Ivanov D.V., Chumachenko V.A., Isupova L.A., Noskov A.S. / Тез. докл. XXII Intern. Conf. on Chemical Reactors (CHEMREACTOR 22): abstracts. London, UK, 19–23 september, 2016. P. 242.

Low Temperature Decomposition N₂O on Oxides 1% Cs/Mg_xCo_{3-x}O₄ (x = 0-0.9)

Yu. A. Ivanova^{1, *}, E. F. Sutormina¹, and L. A. Isupova¹

¹ΦΓБУН. Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: ivanova@catalysis.ru

Mixed oxides of $1\% \text{ Cs/Mg}_x \text{Co}_{3-x} \text{O}_4$ (x = 0-0.9) with spinel structure were obtained by precipitation from nitrate solutions using $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ as a precipitant, followed by modification of the dry precipitate with cesium according to the Pechini method and calcining. The obtained samples were investigated by methods XRD, SEM, BET, TPR, TPD. It was shown that an increase in magnesium content leads to a significant decrease in the degree of crystallization of oxides, an increase in the specific surface area and the appearance of weakly bound forms of oxygen, which contributes to an increase in the catalytic activity of samples in the decomposition of nitrous oxide at temperatures of 150–400°C. The most active is the $1\% \text{ Cs/Mg}_{0.1}\text{Co}_{2.9}\text{O}_4$ catalyst, characterized by the presence of the maximum amount of weakly bound oxygen species. It has been demonstrated that the presence of oxygen or water in the reaction mixture reduces the activity of the above catalyst at 250°C by 10 or 80\%, respectively, after which the catalyst is stable for at least 25 h. The activity of the catalyst is restored after heat treatment.

Keywords: substituted cobalt spinel, nitrous oxide decomposition, loosely bound forms of oxygen