

УДК 544.478

## ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА И O<sub>3</sub>-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

© 2023 г. Д. А. Бокарев<sup>а</sup>, И. В. Парамошин<sup>а</sup>, С. А. Канаев<sup>а</sup>, А. Ю. Стахеев<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>ФГБУН 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в реакции разложения озона. Каталитические характеристики образцов, обладающих высокой (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), низкой (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и промежуточной (MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 O<sub>3</sub>. 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*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> установлены для катализатора на основе оксида Mn, обладающего оптимальной активностью в разложении O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** озон-каталитическое окисление (ОЗКО), оксиды переходных металлов, гетерогенные катализаторы, *n*-бутан, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

DOI: 10.31857/S0453881123050027, EDN: MUVDC

### 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 O<sub>3</sub> 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 высокорекционноспособного атомарного кислорода O\* [3]. Следует, однако, отметить, что систематические данные о зависимости каталитических свойств оксидов переходных металлов в ОЗКО от их активности в разложении

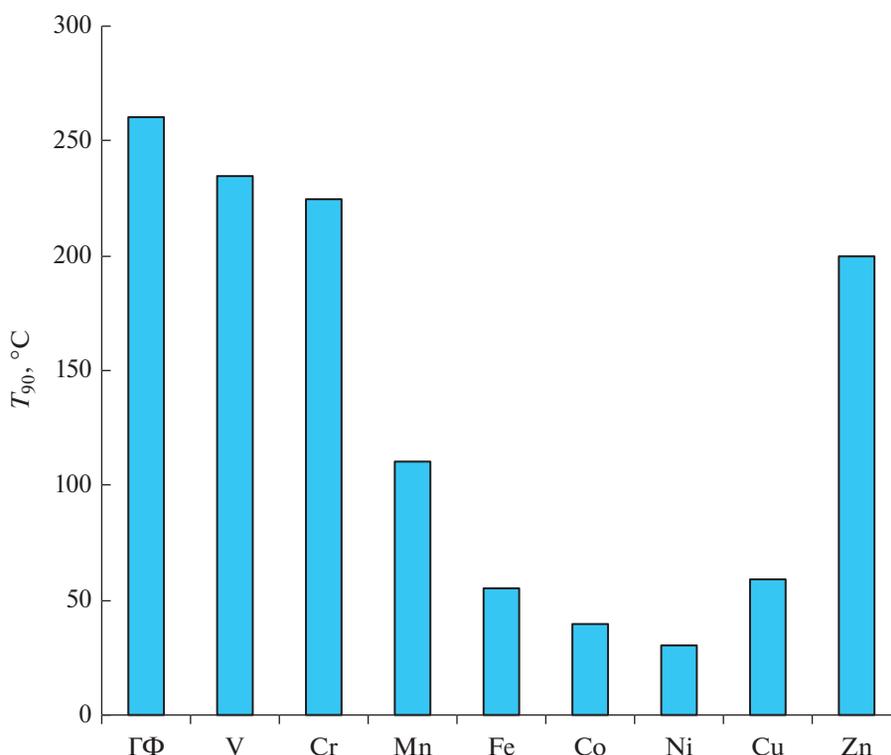
озона, полученные для широкого круга оксидов переходных металлов в идентичных условиях, на настоящий момент в литературе отсутствуют. В настоящем письме мы сообщаем о выявленных нами закономерностях, связывающих активность нанесенных оксидов переходных металлов 4 периода в разложении озона и ОЗКО *n*-бутана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные катализаторы, содержащие 10 мас. % оксида переходного металла, были приготовлены методом пропитки по влагеомкости водными растворами VOCl<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. В качестве носителя использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>ВЕТ</sub> = 250 м<sup>2</sup>/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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ГФ – газофазное разложение  $\text{O}_3$  в отсутствие катализатора).

граммированного восстановления (УСГА-101, ООО “Унисит”, Россия). Для соответствующих образцов было установлено образование оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ .

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

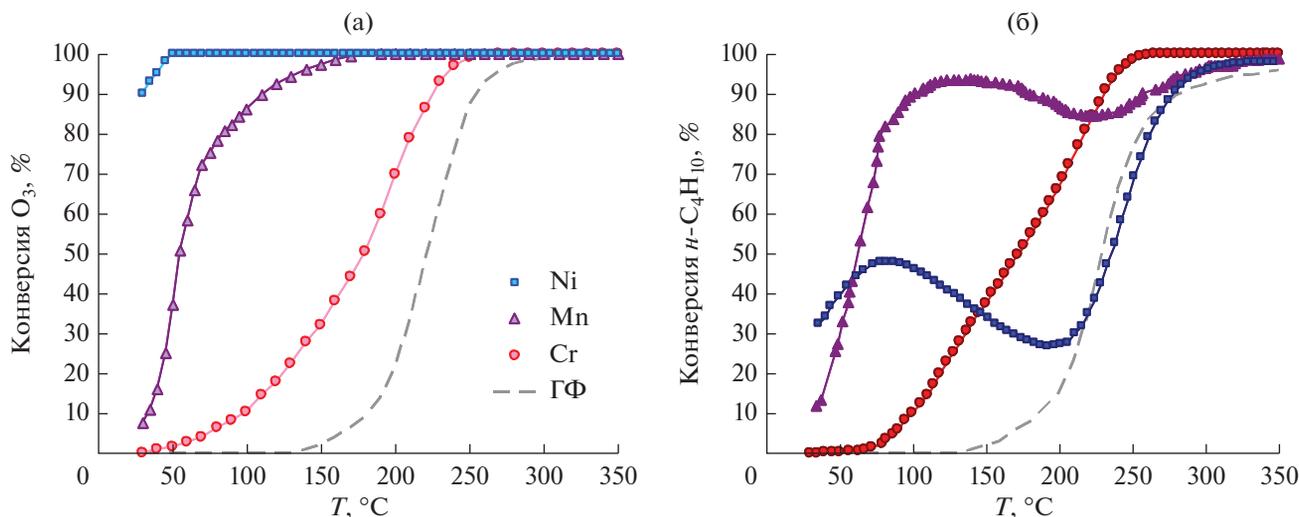
Согласно современным представлениям о механизме ОЗКО, протекающего на поверхности оксида переходного металла [1], процесс включает две основные стадии. На первой озон разлагается на молекулярный кислород и его высокореакционноспособную атомарную форму  $\text{O}^*$  на поверхности оксида, на второй происходит адсорбция ЛОС, его реакция с атомарным кислородом и образование продуктов окисления. Соответственно, процесс разложения  $\text{O}_3$  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  $\text{O}_3$  использовали температуру дости-

жения 90% конверсии  $\text{O}_3$  ( $T_{90}$ ). Полученные данные (рис. 1) позволяют заключить, что при переходе от катализаторов, содержащих оксиды “ранних” переходных металлов, таких как V и Cr ( $T_{90} = 260$ ,  $235^\circ\text{C}$ ), к образцам на основе оксидов Mn, Fe, Co и Ni каталитическая активность в разложения озона значительно возрастает, и  $T_{90}$  снижается до  $30$ – $50^\circ\text{C}$ . 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  $\text{O}_3$  максимальна, действительно наблюдается наибольшая конверсия *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  при температуре

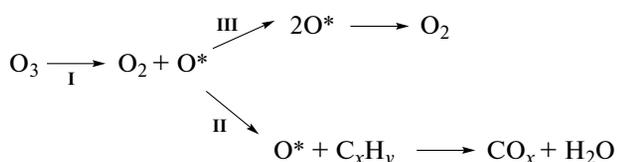


**Рис. 2.** Температурные зависимости конверсии озона в реакции его разложения (а) и конверсии *n*-бутана в ОЗКО (б) для катализаторов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пунктирная линия (ГФ – газофазное разложение) соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе.

35°C (~32%), тогда как катализатор Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался неактивен. Для MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсия *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> при 35°C не превышает 15%. Однако при повышении температуры выше 80°C степень превращения углеводорода на NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> быстро снижается, и при  $T_{\text{реакции}} > 200^\circ\text{C}$  конверсионный профиль полностью совпадает с таковым для газофазного процесса. Это указывает, что вклад O<sub>3</sub>-каталитического окисления становится пренебрежимо мал.

Оптимальные каталитические свойства проявляет MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в присутствии которого конверсия *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> превышает 90% уже при 100°C, тогда как в случае катализатора Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> его низкая активность в разложении озона ожидаемо приводит к незначительной конверсии бутана в ОЗКО при  $T \leq 150^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Полученные результаты можно объяснить, используя следующую схему протекания процесса O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этой реакции при температурах

<80°C окисления углеводорода не происходит. Напротив, высокая активность катализатора NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ведет к тому, что ОЗКО происходит уже в области 35–50°C. Однако образование O\*, проходящее со значительной скоростью, сопровождается процессом его рекомбинации (реакция III) [4], который конкурирует с ОЗКО (II). В результате концентрация O<sub>3</sub> в реакционной смеси уменьшается, что приводит к снижению скорости ОЗКО (II). Наилучшие же каталитические характеристики имеет катализатор MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 O<sub>3</sub>-Catalytic Oxidation of *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>****D. A. Bokarev<sup>1</sup>, I. V. Paramoshin<sup>1</sup>, S. A. Kanaev<sup>1</sup>, and A. Y. Stakheev<sup>1</sup>. \****<sup>1</sup>N.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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ozone decomposition reaction has been studied. The catalytic characteristics of samples with high (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), low (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and intermediate (MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 O<sub>3</sub> 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*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> have been established for a catalyst based on Mn oxide, which has optimal activity in the decomposition of O<sub>3</sub>.

**Keywords:** ozone-catalytic oxidation (OZCO), transition metal oxides, heterogeneous catalysts, *n*-butane, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>