

УДК 544.478

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Mn-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В O₃-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЛОС

© 2023 г. Д. А. Бокарев^а, И. В. Парамошин^а, А. В. Рассолов^а, С. А. Канаев^а,
Г. О. Брагина^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 30.05.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 21.07.2023 г.

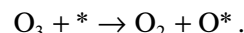
Исследованы характеристики Mn-нанесенных катализаторов на основе носителей различной природы (SiO₂ и цеолита BEA) в процессах разложения озона и озон-каталитического окисления (ОЗКО) летучих органических соединений (ЛОС) на примере *n*-бутана. Установлено, что SiO₂ неактивен в изученных реакциях, и характеристики Mn/SiO₂ полностью определяются каталитическими свойствами нанесенного оксида MnO_x. В отличие от SiO₂ цеолит BEA обладает значительной каталитической активностью, хотя и при температуре на 50°C выше, чем Mn/BEA. Полученные данные позволяют заключить, что каталитические характеристики Mn/BEA при 30–100°C также определяются Mn-компонентом катализатора. При более высокой температуре на протекание процесса ОЗКО значительное влияние могут оказывать каталитические свойства BEA, что приводит к более высокой конверсии углеводорода при 100–200°C и снижению количества озона, необходимого для протекания процесса ОЗКО на Mn/BEA.

Ключевые слова: O₃, озон-каталитическое окисление (ОЗКО), Mn, гетерогенные катализаторы, *n*-бутан, SiO₂, цеолит BEA, эффективность использования O₃

DOI: 10.31857/S0453881123060035, **EDN:** KHIYMK

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших задач охраны окружающей среды — очистка отходящих газов промышленных предприятий от летучих органических соединений (ЛОС) до требуемых экологических стандартов. К числу наиболее опасных ЛОС относят алканы (C₂–C₁₉), алкены (C₂–C₆), ароматические углеводороды (кислород, кумол, бензол, фенол, стирол) и др. [1]. Для нейтрализации ЛОС наряду с каталитическим окислением кислородом воздуха [2] в настоящее время большое внимание уделяется озон-каталитическому окислению (ОЗКО), которое позволяет удалять ЛОС даже при комнатной температуре [3]. Это становится возможным за счет разложения O₃ и образования высоко реакционноспособного атомарного кислорода [4, 5]:



Анализ литературы показывает, что ОЗКО ЛОС является перспективным методом для нейтрализации ароматических углеводородов, формальдегида, ацетона и т.д. [3, 6, 7]. Кроме того, этот метод может быть применен даже для низкотемпературного окисления алканов, реакционная способность которых значительно ниже, чем у ароматических или непредельных углеводородов [8, 9].

В процессе окисления ЛОС с участием озона в качестве катализаторов обычно используются нанесенные оксиды переходных металлов. Так, в работе [10] авторы изучали процесс ОЗКО бензола и циклогексана на нанесенных на γ-Al₂O₃ катализаторах. Было обнаружено, что в обоих случаях наиболее активным по сравнению с другими металлами (Ag, Fe, Cu, Co, Ni) является Mn-содержащий образец. Исследование ОЗКО бензола для серии катализаторов Me/SiO₂ (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) также показало, что максимальную активность и селективность по CO₂ проявляет Mn/SiO₂ [11]. Схожие результаты для нанесенных на цеолит катализаторов состава Me/13X (Me = Mn, Ce, Cu, Ag, Co) были получены при изучении реакции окисления толуола в присутствии озона [12].

Сокращения и обозначения: ОЗКО — озон-каталитическое окисление; ЛОС — летучие органические соединения; РФА — рентгенофазовый анализ; H₂-ТПВ — температурно-программируемое восстановление водородом; ТПД-NH₃ — температурно-программируемая десорбция аммиака; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; FE-SEM — сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией; S_{вет} — удельная площадь поверхности; X — конверсия; D — средний размер кристаллитов.

Каталитическая активность металлов для этих систем изменялась в ряду: $\text{Co} < \text{Ag} < \text{Cu} < \text{Ce} < \text{Mn}$. Высокая активность Mn-катализаторов обусловлена протеканием на активных центрах реакции разложения молекулы O_3 (ключевой стадии ОЗКО ЛОС) с оптимальной скоростью, по сравнению с другими переходными металлами [13]. При этом важная роль в процессе ОЗКО отводится носителю.

В ряде работ [14–16], посвященных роли носителя (оксидные — Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 — и цеолитные — Y, USY) с нанесенным 5 мас. % Mn в ОЗКО бензола, было показано, что цеолитные системы перспективны в процессе озон-каталитического окисления. Это подтверждается и последними исследованиями на ZSM-5 [17]. Однако вопрос влияния природы носителя на каталитические характеристики Mn-катализаторов в ОЗКО остается открытым.

Цель настоящей работы заключалась в сопоставлении структурных и каталитических характеристик Mn-катализаторов на основе носителей различной природы (оксидный SiO_2 и цеолитный BEA) в процессе разложения озона и ОЗКО летучих органических соединений. В качестве модельного углеводорода был использован *n*-бутан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя катализаторов применяли цеолит типа BEA (“Zeolyst”, $\text{Si/Al} = 20$, NH_4^+ -форма, $S_{\text{ВЕТ}} = 680 \text{ м}^2/\text{г}$) и SiO_2 (“Хромлаб”, $S_{\text{ВЕТ}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед нанесением активного компонента носитель прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550°C в течение 4 ч. Образцы (Mn/SiO_2 и Mn/BEA), содержащие 10 мас. % Mn, готовили методом пропитки носителя по влаге-емкости водным раствором $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97\%$, “Sigma Aldrich”, США). Пропитанный материал сушили на воздухе в течение 12 ч, а затем прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч.

Методики проведения физико-химических исследований и каталитических тестов

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы катализаторов и исходных носителей получены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП “Буревестник”, Россия) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр, длина волны $\lambda = 1.54059 \text{ нм}$). Съемку вели в диапазоне углов 15° – 75° (2θ) с шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 3 с.

Средний размер кристаллитов MnO_x рассчитывали по формуле Шеррера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где 0.9 — коэффициент формы (константа Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте, θ — угол дифракции.

Температурно-программированное восстановление водородом. Исследование катализаторов методом температурно-программируемого восстановления водородом (H_2 -ТПВ) выполняли с использованием полуавтоматической проточной установки УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), снабженной детектором по теплопроводности (катарометром). Калибровку катарометра проводили по восстановлению NiO (99.99%, “Sigma Aldrich”, США). Для ТПВ-исследования навеску катализатора (100 мг) загружали в U-образный кварцевый реактор, по центру которого находилась термопара хромель–алюмель. Образец предварительно продували в токе Ar (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) (30 мл/мин), нагревая от комнатной температуры до 150°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем образец охлаждали в токе Ar до 50°C и выдерживали при заданной температуре в токе 5% H_2/Ar (“Линде Газ Рус”, Россия) (30 мл/мин) до установления стабильной нулевой линии (~ 20 – 30 мин). Восстановление образца катализатора осуществляли в токе 5% H_2/Ar (30 мл/мин) в режиме нагрева до 700°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для удаления из газовой фазы паров воды, образующихся в ходе реакции восстановления, между реактором и детектором устанавливали элемент Пельтье, охлаждающий газовую смесь до -20°C .

Температурно-программируемая десорбция аммиака. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД- NH_3) проводили на установке проточного типа. Навеску катализатора (100 мг) предварительно нагревали в азоте при 500°C в течение 1 ч, далее охлаждали до 100°C и насыщали аммиаком 1 ч. После насыщения образец продували азотом (200 мл/мин) в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного NH_3 . ТПД- NH_3 выполняли при температуре от 100 до 600°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе азота с расходом 200 мл/мин. Количество десорбированного в ходе опыта NH_3 регистрировали с помощью Фурье-ИК-спектрометра Gasmet DX4000 (“Temet Instruments Oy”, Финляндия).

Сканирующая электронная микроскопия. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе SU8000 (“Hitachi”, Япония). Аналитические измерения оптимизировали в рамках описанного ранее в литературе подхода [18]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика

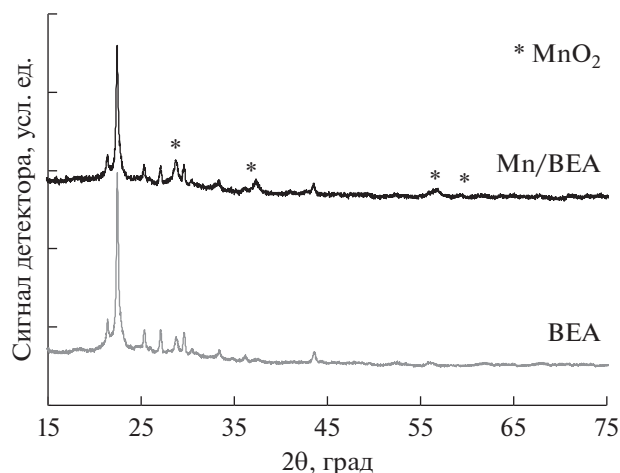


Рис. 1. Дифрактограммы цеолита BEA и катализатора 10%Mn/BEA.

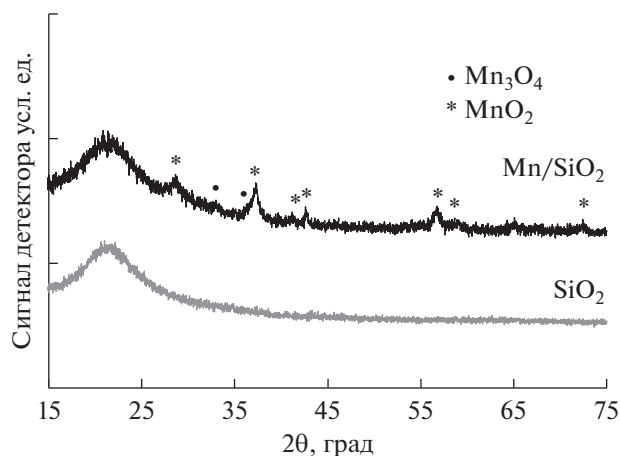


Рис. 2. Дифрактограммы носителя SiO₂ и катализатора 10%Mn/SiO₂.

диаметром 25 мм и фиксировали при помощи проводящей графитовой ленты.

Оценка каталитической активности. Каталитические тесты проводили на установке, оснащенной трубчатым кварцевым реактором проточного типа (внутренний диаметр — 10 мм) с неподвижным слоем катализатора (200 мг; фракция 0.4–1.0 мм). Углеводород (*n*-C₄H₁₀) подавали из баллона 0.98% *n*-C₄H₁₀/N₂ (“Линде Газ Рус”, Россия). Озон генерировали из O₂ (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) с помощью генератора озона YOTA-60-01 (“МедОзон”, Россия). В зависимости от исследуемой реакции в реактор поступала смесь состава 100 ppm *n*-C₄H₁₀, 0–1600 ppm O₃, 20% O₂, 2% H₂O в N₂. Общий расход смеси составлял 750 мл/мин. Эксперименты вели при атмосферном давлении в режиме повышения температуры с 30 до 350°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Концентрацию озона до и после реактора измеряли анализатором озона МедОзон-254/5 (“МедОзон”, Россия) с точностью 2%. Для определения концентрации *n*-C₄H₁₀ использовали Фурье-ИК-спектрометр Gasmeter DX4000 (“Tetmet Instruments Oy”, Финляндия). Во избежание попадания остаточного озона в ячейку спектрометра на выходе из реактора установили ловушку с насыщенным водным раствором йодида калия.

Активность катализаторов оценивали по конверсиям (*X*) *n*-C₄H₁₀ и O₃, рассчитанным в соответствии со следующим уравнением (2):

$$X = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где *C*_{вх} и *C*_{вых} — концентрации *n*-C₄H₁₀ или O₃ на входе и выходе соответственно.

Дополнительно были проведены эксперименты по определению эффективности протекания

процесса ОЗКО *n*-бутана на катализаторах BEA, Mn/BEA и Mn/SiO₂. Исследования осуществляли в изотермическом режиме при 110°C, постоянной концентрации *n*-C₄H₁₀ = 100 ppm, 20% O₂, 2% H₂O, варьируя концентрацию озона (1600, 800, 450 или 250 ppm). Данные регистрировали после выхода реакции на стационарный режим в течение 30 мин для каждой концентрации озона. В качестве критерия эффективности использовали соотношение количества конвертированного озона к количеству конвертированного углеводорода, которое рассчитывали по формуле (3):

$$\frac{O_{3 \text{ конв}}}{n\text{-C}_4\text{H}_{10 \text{ конв}}} = \frac{C[O_3]_{\text{вх}} - C[O_3]_{\text{вых}}}{C[C_4H_{10}]_{\text{вх}} - C[C_4H_{10}]_{\text{вых}}}, \quad (3)$$

где *C*_{вх} и *C*_{вых} — концентрации *n*-C₄H₁₀ или O₃ на входе и выходе соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическое исследование образцов

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава катализаторов использовали метод РФА. Дифрактограммы, полученные для исходных носителей и Mn-катализаторов на их основе, представлены на рис. 1 и 2.

На дифрактограмме исходного цеолита (рис. 1) наблюдается широкий пик при 7.74° (2θ) и более узкие пики при 22°, 25°, 27°, 28° и 29° (2θ), которые характерны для цеолитов типа BEA [19]. Для образца 10%Mn/BEA заметно возрастание интенсивности пика 28.7° (2θ) по сравнению с соседним при 29.5° на дифрактограмме исходного носителя. Аналогично, интенсивность пика 37.2° увеличена в сравнении с линией 36.0° у исходного цеолита, при этом появляется широкий пик 56.6°, отсутствующий на дифрактограмме носителя. Ука-

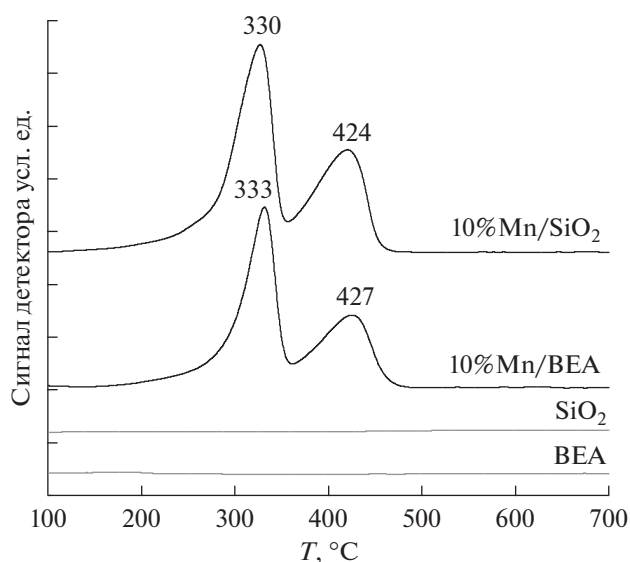


Рис. 3. Профили H_2 -ТПВ носителей и катализаторов 10%Mn/носитель.

занные особенности обусловлены характеристическими линиями MnO_2 . Первый из указанных пиков 28.7° совпадает с положением отражения (110) от фазы MnO_2 (ICDD PDF-2 #72-1984), что и приводит к увеличению его интенсивности, линия 37.2° — с положением отражения (101) от MnO_2 , а пик 56.6° (2θ) может принадлежать отражению (211) от этой фазы. Средний размер частиц MnO_2 , рассчитанный по формуле Шеррера после вычитания вклада от исходного цеолита, составляет ~ 14 нм.

На дифрактограмме исходного SiO_2 (рис. 2) имеется широкий пик в диапазоне 14° – 27° (2θ) с центром 21.5° (2θ), обусловленный фазой SiO_2 . Для образца 10%Mn/ SiO_2 небольшие характеристические пики в углах 28.6° , 37.2° , 42.6° , 56.6° , 72.2° (2θ) могут быть проиндексированы на основе тетрагональной структуры MnO_2 как отражения (110), (101), (111), (211), (301) соответственно (ICDD PDF-2 #72-1984). Помимо указанных характеристических линий, на дифрактограмме присутствует невысокий пик около 32.9° (2θ). Наиболее вероятным является индексация этого пика как отражения (103) фазы Mn_3O_4 тетрагональной структуры (ICDD PDF-2 #80-382). В пользу предположения о присутствии фазы Mn_3O_4 указывает и тот факт, что характеристический пик носителя 37.2° (2θ) имеет плечо со стороны малых углов, что может быть обусловлено характеристическим пиком (211) фазы Mn_3O_4 . Средний размер частиц оксидов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет ~ 12 нм как для MnO_2 , так и для Mn_3O_4 .

Таким образом, для Mn-содержащих образцов, согласно данным РФА, основная часть активного компонента преимущественно находится

в форме MnO_2 . На дифрактограмме образца Mn/ SiO_2 , кроме того, имеется пик, соответствующий фазе Mn_3O_4 .

Температурно-программируемое восстановление. Поскольку ранее в работе [20] было показано, что в ОЗКО важную роль играет соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} , проведено исследование образцов методом H_2 -ТПВ (рис. 3).

В профилях H_2 -ТПВ индивидуальных носителей SiO_2 и BEA поглощения водорода не наблюдается. Сопоставление результатов для Mn/BEA и Mn/ SiO_2 с данными РФА позволяет сделать вывод о том, что пики поглощения водорода с максимумами при 330 – $335^\circ C$ (T_1) и при 420 – $430^\circ C$ (T_2) соответствуют последовательному восстановлению $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$. Это хорошо согласуется с литературными данными для Mn-содержащих образцов [21, 22].

Для Mn/BEA отношение площадей $T_1/T_2 \approx 3/2$ (59%/41%) указывает на то, что основной фазой является MnO_2 , однако частицы Mn_3O_4 ($\sim 4\%$) также изначально присутствуют в образце после прокаливания [6]. Количество поглощенного водорода для образца Mn/BEA составляет 1.42 ммоль/г при общем количестве Mn 1.82 ммоль/г, что несколько ниже стехиометрии полного восстановления MnO_2 ($H_2/Mn = 1$). Такое расхождение объясняется локализацией части нанесенного марганца в катионных позициях цеолита в виде ионов Mn^{2+} , восстановление которых затруднено [23]. Кроме того, не исключено наличие незначительного количества Mn_2O_3 [24].

Соотношение площадей T_1/T_2 для Mn/ SiO_2 равно 2/1 (64%/36%), что указывает на MnO_2 в качестве основной фазы. Общее количество поглощенного водорода составляет 1.79 ммоль/г при количестве марганца 1.82 ммоль/г.

На основании полученных для исследуемых образцов данных можно сделать вывод о том, что в Mn/ SiO_2 и Mn/BEA активный компонент преимущественно находится в форме MnO_2 , при этом в Mn/BEA часть марганца находится в катионных позициях цеолита, что подтверждается данными ТПД- NH_3 (см. ниже).

Температурно-программируемая десорбция аммиака. Для определения кислотных свойств изучаемых образцов были проведены исследования методом ТПД- NH_3 . Кривые десорбции аммиака представлены на рис. 4.

По результатам ТПД- NH_3 адсорбции аммиака на SiO_2 не наблюдается, что согласуется с тем, что оксид кремния не обладает кислотными свойствами. Для образца 10%Mn/ SiO_2 на кривой ТПД- NH_3 виден малый десорбционный пик (~ 30 мкмоль/г) с максимумом при $160^\circ C$, который можно отне-

сти к слабосвязанному аммиаку, адсорбированному на оксидных частицах.

Для носителя ВЕА кривая десорбции NH_3 представляет собой два четко выраженных пика с максимумами при 189 и 326°C, которые характеризуют слабые и сильные кислотные центры соответственно [25–27]. Общее количество десорбированного аммиака для ВЕА составляет 504 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$.

Введение марганца существенно изменяет форму десорбционной кривой. Сохраняется форма первого пика при 189°C, соответствующего слабым кислотным центрам, однако площадь второго пика значительно уменьшается. Это может объясняться сокращением числа сильных кислотных центров в результате обмена части протонов Бренстедовских кислотных центров на катионы Mn^{2+} , что, в свою очередь, приводит к снижению количества прочно адсорбированного аммиака [26]. Это предположение хорошо согласуется с данными ТПВ, которые указывают на то, что заметная часть Mn находится в катионных позициях цеолита и не восстанавливается. Общее количество десорбированного аммиака для Mn/BEA составляет 339 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$.

Сканирующая электронная микроскопия. На рис. 5 представлены СЭМ-изображения исследуемых образцов.

На микрофотографии цеолита ВЕА отчетливо различимы отдельные крупные микрокристаллиты (0.3–0.5 мкм). Сравнение микрофотографий ВЕА и Mn/BEA показывает, что частицы нанесенного MnO_x равномерно распределены по поверхности кристаллов цеолита. Для образцов SiO_2 и Mn/ SiO_2 наблюдается менее упорядоченная морфология поверхности, что характерно для аморфной структуры диоксида кремния.

Каталитическое разложение озона. Так как образование атомарного кислорода в результате разложения озона является ключевой стадией процесса ОЗКО, представляет значительный интерес оценить активность носителей и Mn-содержащих катализаторов на их основе в этой реакции. На рис. 6 сопоставлены температурные зависимости конверсии озона в присутствии изучаемых образцов. Для оценки влияния газофазного процесса разложения O_3 был также проведен эксперимент в пустом реакторе.

В отсутствие катализатора разложение озона начинается около 130°C, а полная конверсия озона достигается при 270–280°C, что хорошо согласуется с литературными данными [28] и результатами наших предыдущих исследований [20].

Диоксид кремния не обладает какой-либо заметной активностью в исследуемом процессе. На это указывает полное совпадение конверсионных

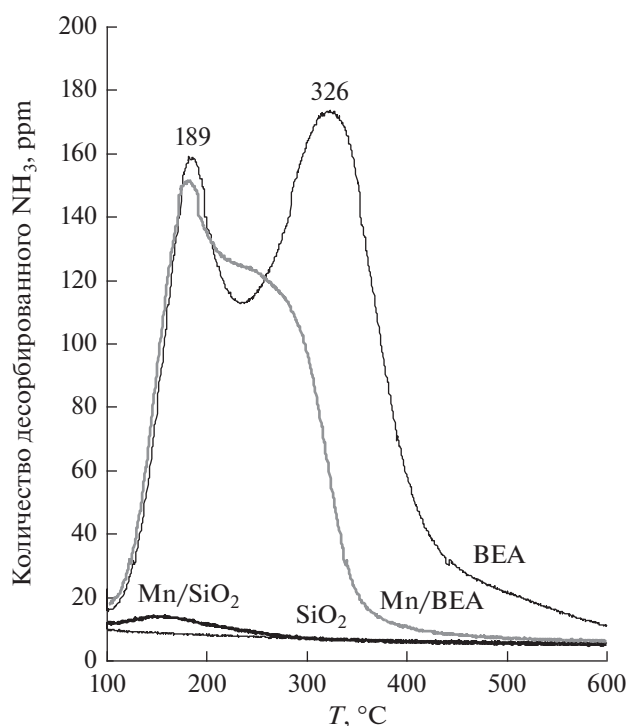


Рис. 4. Профили ТПД- NH_3 носителей и катализаторов 10% Mn/носитель.

кривых разложения озона при его проведении в пустом реакторе и при загрузке SiO_2 .

В отличие от SiO_2 на цеолитном носителе разложение озона существенно ускоряется, и температура процесса снижается на 90–110°C, что видно по сдвигу конверсионной кривой в область низких температур. Это свидетельствует о значительной активности цеолита в этой реакции. Полученные результаты соответствуют литературным данным, согласно которым наблюдаемый каталитический эффект связан как с микропористой структурой цеолита, что благоприятствует адсорбции озона, так и с наличием сильных кислотных центров, на которых происходит разложение молекулы O_3 [29, 30].

Нанесение Mn как на SiO_2 , так и на цеолит ВЕА приводит к резкому увеличению активности в разложении O_3 . В присутствии как Mn/ SiO_2 , так и Mn/BEA конверсия озона наблюдается уже при 30°C, а полное его исчезновение из продуктов реакции происходит при повышении температуры до 120–130°C.

Поскольку на SiO_2 озон не разлагается, можно сделать вывод, что высокая активность Mn/ SiO_2 связана исключительно с каталитическими свойствами частиц оксида марганца, нанесенных на поверхность кремнезема. Что касается Mn/BEA, то, учитывая то, что при проведении реакции на исходном цеолитном носителе ВЕА разложение

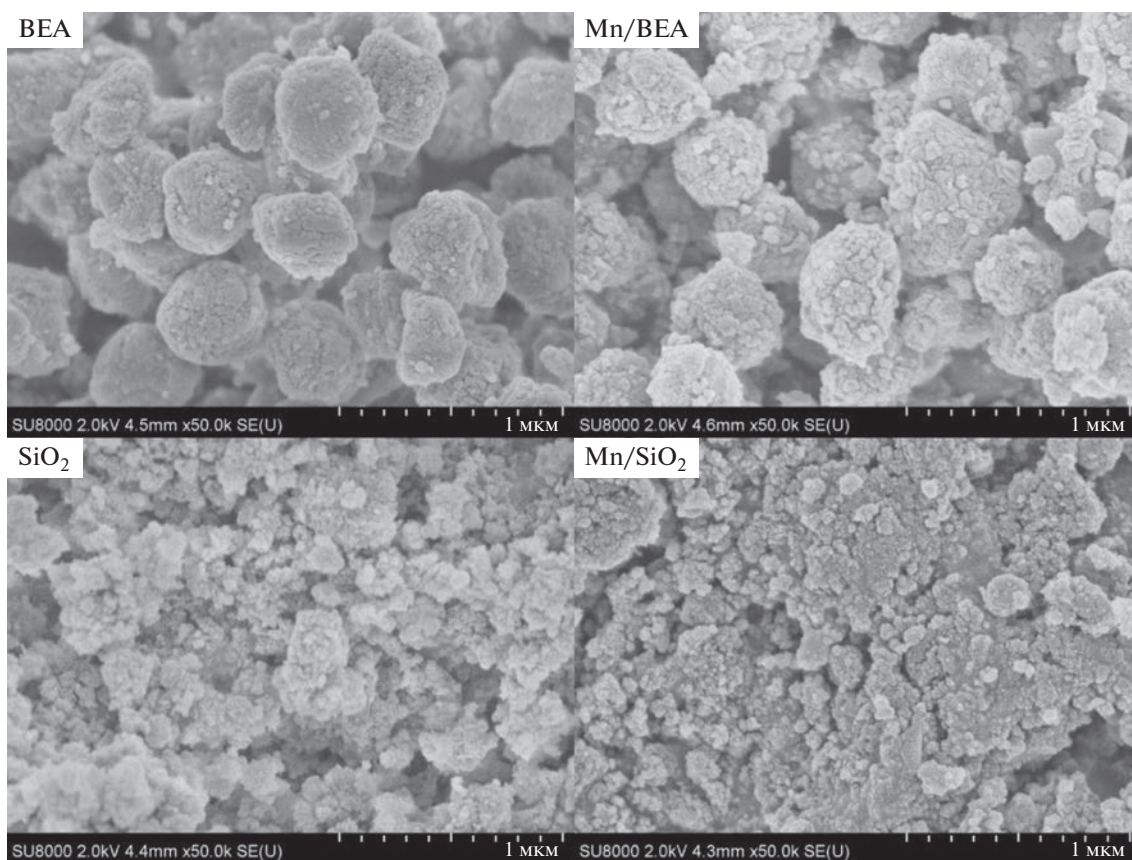


Рис. 5. СЭМ-изображения SiO_2 , BEA, Mn/SiO_2 и Mn/BEA .

озона протекает при температуре на $50\text{--}70^\circ\text{C}$ выше, чем на Mn/BEA , можно также заключить, что и в присутствии Mn/BEA реакция идет в основном на наночастицах MnO_x , а вклад собственной активности цеолитного носителя незначителен.

Каталитические характеристики обоих катализаторов практически идентичны, хотя Mn/SiO_2 несколько более активен, чем Mn/BEA , о чем свидетельствует сдвиг конверсионного профиля на $\sim 10^\circ\text{C}$ в область низких температур. Данные физико-химического анализа позволяют предположить, что это связано с различным соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в этих двух образцах. Следует также учитывать, что часть Mn в катализаторе Mn/BEA локализуется в катионных позициях цеолитного носителя. Об этом говорит значительное снижение количества прочносвязанного NH_3 (рис. 4), указывающее на обмен протонов Бренстедовских кислотных центров на катионы Mn^{2+} .

Озон-каталитическое окисление $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Для проведения детального анализа свойств Mn/BEA и Mn/SiO_2 , а также влияния носителя на протекание ОЗКО n -бутана их каталитические характеристики были исследованы как в традиционном процессе каталитического окисления $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ молеку-

лярным кислородом, так и в озон-каталитическом окислении (рис. 7а, 7б). Дополнительно был определен возможный вклад процесса окисления, протекающего в газовой фазе в пустом реакторе.

Результаты изучения активности катализаторов в окислении n -бутана молекулярным кислородом показывают, что как на Mn/SiO_2 , так и на Mn/BEA реакция начинает протекать лишь при температуре выше $230\text{--}240^\circ\text{C}$ (рис. 7а). Поскольку исходные носители (SiO_2 и BEA) каталитической активностью не обладают, полученные данные позволяют заключить, что окисление происходит на наночастицах оксида марганца. Практически полное совпадение конверсионных кривых для Mn/SiO_2 и Mn/BEA говорит о схожести каталитических свойств обоих образцов, что согласуется с результатами физико-химического исследования их структуры.

Для изучения каталитических характеристик в озон-каталитическом окислении в газовый поток, поступающий на катализатор, вводили 1600 ppm озона, в результате чего характер протекания процесса резко менялся.

Даже на исходном SiO_2 конверсия углеводорода наблюдается уже при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ и достигает

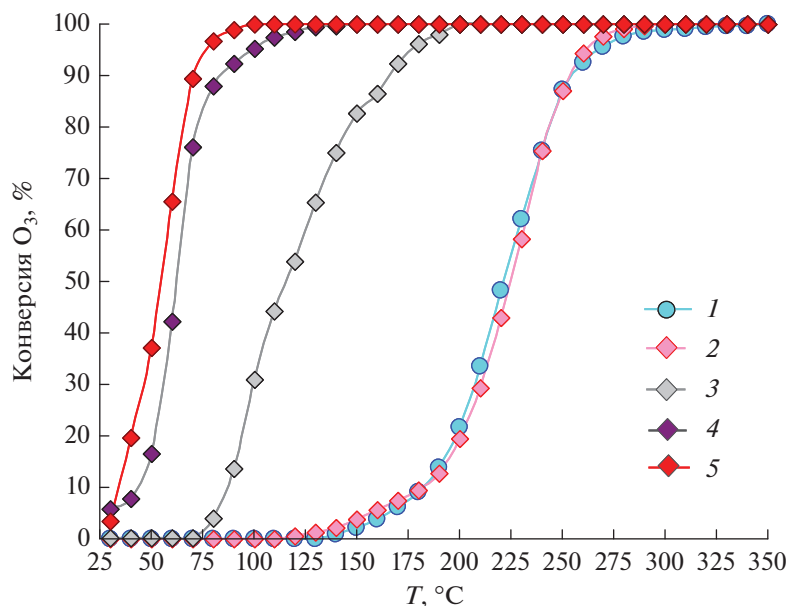


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии озона в присутствии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: 1 – газофазное разложение, соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе (в отсутствии катализатора); 2 – SiO_2 ; 3 – BEA; 4 – Mn/BEA ; 5 – Mn/SiO_2 .

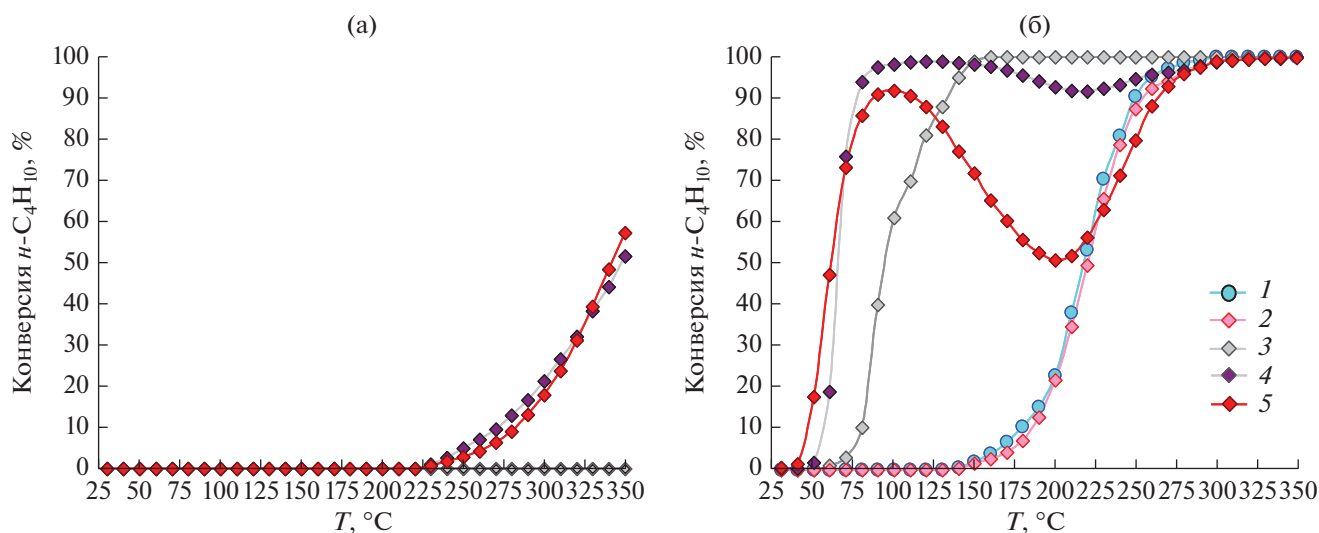


Рис. 7. Температурная зависимость конверсии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ кислородом воздуха (а) и в присутствии 1600 ppm озона (б): 1 – газофазное разложение, соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе (в отсутствии катализатора); 2 – SiO_2 ; 3 – BEA; 4 – Mn/BEA ; 5 – Mn/SiO_2 .

100% при 300°C (рис. 7б). Однако сопоставление с результатами, полученными при проведении реакции в пустом реакторе, позволяет заключить, что окисление бутана обусловлено исключительно процессом, протекающим в газовой фазе, о чем свидетельствует совпадение конверсионных кривых. Этот вывод полностью согласуется с результатами экспериментов по разложению озона,

которые также показывают, что исходный SiO_2 неактивен в его разложении.

Цеолитный носитель, несмотря на то что при проведении реакции окисления молекулярным кислородом конверсия углеводорода в его присутствии не наблюдается, в озон-каталитическом окислении BEA проявляет значительную каталитическую активность. Окисление $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на BEA

фиксируется уже при 70°C, что хорошо согласуется с данными о температуре начала разложения озона на этом образце (рис. 6 и 7), а полная конверсия бутана на цеолитном носителе достигается при 180–200°C. Сопоставление конверсионных кривых, полученных при проведении газофазного окисления бутана озоном и ОЗКО на BEA, позволяет заключить, что вклад газофазного процесса в окисление бутана на BEA пренебрежимо мал, и основным маршрутом реакции является озон-каталитическое окисление на цеолите. Это хорошо соответствует литературным данным, согласно которым цеолиты обладают собственной активностью в озон-каталитическом окислении различных углеводородов [31, 32] благодаря присутствию в их структуре сильных кислотных центров, играющих важную роль в этом процессе [3].

Наибольшей активностью в озон-каталитическом окислении обладают Mn/BEA и Mn/SiO₂. В области температур 25–70°C максимальная кон-

версия *n*-бутана наблюдается для Mn/SiO₂, что согласуется с его более высокой активностью в разложении озона (рис. 6). Однако при дальнейшем поднятии температуры рост конверсии замедляется, при 100°C она проходит через максимум (~92%), после чего начинает быстро снижаться вплоть до $T \approx 200^\circ\text{C}$, при которой конверсия углеводорода не превышает 50%. При $T > 200^\circ\text{C}$ конверсия бутана начинает снова увеличиваться, однако на основании сравнения с конверсионной кривой окисления, полученной в отсутствие катализатора, можно заключить, что фиксируемый рост обусловлен некаталитическим процессом, протекающим в газовой фазе.

Значительное падение конверсии в присутствии Mn/SiO₂ при температурах 100–200°C наиболее вероятно связано с конкуренцией процесса рекомбинации атомарного кислорода (реакция III) с озон-каталитическим окислением углеводорода (реакция II) (схема 1).

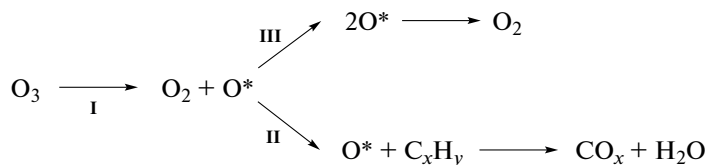


Схема 1. Маршруты протекания процесса ОЗКО углеводородов.

Наблюдаемое снижение конверсии хорошо согласуется с результатами нашего предыдущего исследования [13], в котором было показано, что избыточная активность катализатора в реакции разложения озона (реакция I) и сопровождающей ее реакции рекомбинации образующегося атомарного кислорода (реакция III) может приводить к обеднению реакционной смеси озоном. Это ограничивает конверсию углеводорода, как и наблюдается в случае Mn/SiO₂, активность которого в разложении озона максимальна (рис. 6).

В отличие от Mn/SiO₂ образец Mn/BEA проявляет лучшие каталитические свойства в области температур 75–250°C. В его присутствии зависимость конверсии от температуры имеет обычную S-образную форму и достигает 100% при 90–100°C. Незначительное уменьшение степени превращения *n*-C₄H₁₀ на Mn/BEA начинается лишь при повышении температуры до ~150°C и значительно менее выражено (до 92%).

Следует отметить, что при проведении ОЗКО на исходном цеолитном носителе BEA снижения конверсии бутана не происходит во всем температурном интервале. Это говорит о том, что по сравнению с катализаторами Mn/SiO₂ и Mn/BEA рекомбинация атомарного кислорода (реакция III) в случае BEA оказывает наименьшее негативное влияние на ОЗКО углеводорода.

Поскольку рекомбинация атомарного кислорода приводит к повышенному расходу озона, представляет значительный интерес сравнить эффективность процесса озон-каталитического окисления при его проведении в присутствии катализаторов Mn/SiO₂, Mn/BEA и исходного цеолита BEA. Для этого была выполнена серия каталитических экспериментов при 110°C, в которых концентрацию озона варьировали от 1600 до 250 ppm. Эффективность процесса ОЗКО определяли на основании соотношения количества конвертированного озона к количеству конвертированного углеводорода $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$, что позволяет оценить число молекул озона, необходимое для окисления одной молекулы углеводорода [12, 33, 34].

Величина параметра $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$ связана с протеканием реакции озон-каталитического окисления следующим образом. Предполагая, что молекула углеводорода окисляется атомарным кислородом, образующимся при разложении озона, и процесс идет в согласии с уравнением



можно ожидать, что величина $\text{O}_3_{\text{конв}}/\text{н-C}_4\text{H}_{10\text{конв}}$ должна соответствовать стехиометрии 13/1.

Однако в ряде недавних работ [3, 35] было показано, что взаимодействие с атомарным кислородом приводит к активации молекулы углеводоро-

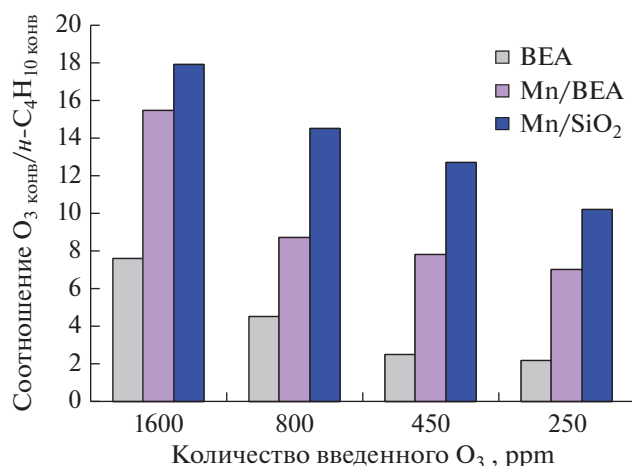


Рис. 8. Эффективность протекания процесса ОЗКО *n*-бутана при 110°C на цеолите BEA и катализаторах Mn/BEA и Mn/SiO₂ в зависимости от количества введенного озона.

да путем ее частичного окисления, и полное окисление может происходить с участием молекулярного кислорода. Такое протекание процесса представляет значительный интерес, поскольку ведет к снижению соотношения $O_3 \text{ конв.} / n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ конв.}$, повышая тем самым эффективность всего процесса.

Из рис. 8 видно, что наибольшее соотношение $O_3 \text{ конв.} / n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ конв.}$ наблюдается при проведении ОЗКО на Mn/SiO₂. В его присутствии конверсия одной молекулы *n*-бутана при концентрации O₃ 1600 ppm требует ~18 молекул озона, что указывает на низкую эффективность процесса и согласуется с выводом о значительном влиянии рекомбинации атомарного кислорода на общее протекание O₃-каталитического окисления. Снижение концентрации озона позволяет уменьшить соотношение $O_3 \text{ конв.} / n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ конв.}$ до ~10, однако эффективность процесса на этом катализаторе остается наименьшей.

Для Mn/BEA эффективность ОЗКО значительно выше, о чем свидетельствует снижение соотношения $O_3 \text{ конв.} / n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ конв.}$ до ~8.5 уже при концентрации озона 800 ppm.

Максимальная эффективность в целевом использовании озона установлена для цеолита BEA, для которого даже при концентрации озона 1600 ppm соотношение $O_3 \text{ конв.} / n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ конв.}$ не превышает 7.5 и доходит до 4–2 при уменьшении концентрации O₃. Столь высокая эффективность может быть связана с рядом факторов.

1) В отличие от Mn-содержащих катализаторов, разложение озона и ОЗКО *n*-бутана происходит не на наночастицах оксида Mn, а на кислотных центрах цеолита [29, 30]. Можно предположить, что высокая эффективность цеолита BEA в ОЗКО свя-

зана с принципиально другой структурой активных центров, на которых протекает реакция.

2) Микропористая структура цеолита повышает вероятность взаимодействия между высокоактивным атомарным кислородом и молекулой углеводорода, снижая вероятность его рекомбинации [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов исследования структуры и каталитических свойств образцов Mn/SiO₂ и Mn/BEA, а также исходных носителей в реакциях разложения озона и озон-каталитического окисления *n*-бутана позволяет сделать несколько важных выводов о взаимосвязи структуры катализаторов с их каталитическими характеристикам.

1) Поскольку использованный в работе SiO₂ не обладает какой-либо активностью как в разложении озона, так и в озон-каталитическом окислении *n*-C₄H₁₀, то каталитические свойства образца Mn/SiO₂ на его основе полностью определяются каталитическими характеристиками нанесенного оксида марганца. С точки зрения влияния носителя, Mn/SiO₂ является идеальной системой для изучения каталитических свойств нанесенного оксидного компонента.

2) Для Mn/SiO₂ характерна значительная активность в разложении озона уже при температурах 30–70°C, благодаря чему достигается высокая конверсия *n*-бутана при проведении реакции ОЗКО, составляющая 92% при 90°C. Однако при температурах 100–200°C в присутствии этого образца происходит снижение степени превращения углеводорода до ~50% из-за преобладания конкурентного процесса рекомбинации атомарного кислорода O*, приводящего к образованию молекулярного кислорода и нецелевому расходованию озона.

3) Каталитические характеристики Mn/BEA в области температур 30–100°C весьма сходны со свойствами Mn/SiO₂ как в разложении озона, так и в ОЗКО *n*-C₄H₁₀. Это позволяет заключить, что в случае обоих образцов они определяются преимущественным протеканием реакций на Mn-оксидном компоненте катализатора.

4) В области более высоких температур (100–200°C) Mn/BEA обладает значительно лучшими характеристиками, чем Mn/SiO₂. В его присутствии практически не наблюдается снижения конверсии *n*-C₄H₁₀, характерного для Mn/SiO₂. Установлено также, что при проведении ОЗКО на Mn/BEA достигается более высокая эффективность использования озона в реакции ОЗКО, чем на Mn/SiO₂. Это связано с тем, что активность Mn/BEA в разложении озона несколько ниже, чем образца Mn/SiO₂, а также с возможным влиянием цеолитного носи-

теля на протекание процесса озон-каталитического окисления. Сделанное предположение согласуется с данными о том, что исходный цеолит ВЕА обладает значительной каталитической активностью как в реакции разложения O_3 , так и в ОЗКО $n-C_4H_{10}$, хотя и при температурах на 50–70°C выше, чем Mn/ВЕА. При этом реакция ОЗКО в его присутствии идет с чрезвычайно высокой эффективностью с точки зрения расхода озона в целевом процессе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р (ред. от 10.05.2019) “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”.
2. He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 4471.
3. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan W., Leung D.Y.C., Huang H. // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 422. P. 126847.
4. Ma J., Cao R., Dang Y., Wang J. // *Chin. Chem. Lett.* 2021. V. 32. P. 2985.
5. Li X., Ma J., He H. // *J. Env. Sci.* 2020. V. 94. P. 14.
6. Averlant R., Royer S., Giraudon J.-M., Bellat J.-P., Bezverkhyy I., Weber G., Lamonier J.-F. // *Chem-CatChem*. 2014. V. 6. P. 152.
7. Touati H., Valange S., Reinhold M., Batiot-Dupeyrat C., Clacens J.-M., Tatibouet J.-M. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 172.
8. Mytareva A.I., Mashkovsky I.S., Kanaev S.A., Bokarev D.A., Baeva G.N., Kazakov A.V., Stakheev A.Yu. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 506.
9. Jin S.M., Lee K.-Y., Lee D.-W. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 112. P. 296.
10. Einaga H., Futamura S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. V. 81. P. 121.
11. Einaga H., Maeda N., Nagai Y. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 3147.
12. Gopi T., Swetha G., Shekar S.C., Krishna R., Ramakrishna C., Saini B., Rao P.V.L. // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. P. 4502.
13. Бокарев Д.А., Парамошин И.В., Канаев С.А., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и Катализ*. 2023. Т. 64. № 5. В печати.
14. Einaga H., Futamura S. // *J. Catal.* 2004. V. 227. P. 304.
15. Einaga H., Ogata A. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 164. P. 1236.
16. Einaga H., Teraoka Y., Ogata A. // *Catal. Today*. 2011. V. 164. P. 571.
17. Hong W., Liu Y., Zhu T., Wang H., Sun Y., Shen F., Li X. // *Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 56. P. 15695.
18. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Ордов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 648.
19. Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T., Gruyter C.B.D. // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1988. V. 420. P. 375.
20. Мыtareва А.И., Гилев А.С., Машковские И.С., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Канаев С.А., Казаков А.В., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и Катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 584.
21. Horacio T., Lei G.-D., Sachtler W.M.H. // *J. Catal.* 1995. V. 154. P. 245.
22. Li F., Qian W. // *Appl. Petrochem. Res.* 2017. V. 7. P. 161.
23. Криворученко Д.С., Кучеров А.В., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Сельвам П., Стахеев А.Ю. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2014. Т. 2. С. 389.
24. Роде Е.Я. // *Кислородные соединения марганца*. Москва: Изд-во АН СССР, 1952. 400 с.
25. Rodriguez-Gonzalez L., Hermes F., Bertmer M., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Simon U. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 328. P. 174.
26. Li Y., Wang Q., Wang D., Yan X. // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. P. 1773.
27. Lonyi F., Valyon J. // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 373. P. 53.
28. Batakliiev T., Georgiev V., Anachkov M., Rakovsky S., Zaikov G.E. // *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. V. 7. P. 47.
29. Brodu N., Manero M.-H., Andriansiferana C., Pic J.-S., Valdes H. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 281.
30. Valdes H., Ulloa F.J., Solar V.A., Cepeda M.S., Azzolina-Jury F., Thibault-Starzyk F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 294. P. 109912.
31. Sugawara M., Ogata A. // *Ozone Sci. Eng.* 2011. V. 33. P. 158.
32. Ghorbani M., Omraei M., Jafari M., Katal R. // *Asian J. Chem.* 2010. V. 22. P. 8179.
33. Shao J., Zhai Y., Zhang L., Xiang L., Lin F. // *Env. Res. Publ. Health*. 2022. V. 19. P. 14515.
34. Einaga H., Maeda N., Yamamoto S., Teraoka Y. // *Catal. Today*. 2015. V. 245. P. 22.
35. Shao J., Lin F., Wang Z., Liu P., Tang H., He Y., Cen K. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 266. P. 118662.

Support Effect on the Characteristics of Mn Supported Catalysts in the O₃ Catalytic Oxidation of VOCs

D. A. Bokarev¹, I. V. Paramoshin¹, A. V. Rassolov¹, S. A. Kanaev¹, G. O. Bragina¹, and A. Yu. Stakheev¹, *

¹*Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

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

Catalytic characteristics of Mn-catalysts supported on different (SiO₂ and BEA zeolite) were compared in the ozone decomposition and ozone-catalytic oxidation (OZCO) of VOCs using *n*-butane as the model compound. The parent SiO₂ did not show any activity; therefore the characteristics of Mn/SiO₂ are determined by the catalytic properties of the supported MnO_x oxide. In contrast to SiO₂, BEA zeolite demonstrates significant catalytic activity, though at a temperature by 50°C higher than Mn/BEA. The data obtained allow us to conclude that the catalytic characteristics of Mn/BEA at 30–100°C are determined by the Mn component of the catalyst. At higher temperature the catalytic properties of BEA can significantly affect the course of the OZCO process. The zeolite carrier improves hydrocarbon conversion at 100–200°C and decreases the amount of ozone required for the OZCO process over Mn/BEA.

Keywords: O₃, ozone-catalytic oxidation (OZCO), Mn, SiO₂, zeolite BEA, O₃ use efficiency, *n*-butane, heterogeneous catalysts