

## Исследование кислотности и активности обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитов в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота

*В.П. Стасевич, В.А. Остапюк, М.Г. Марценюк-Кухарук, Л.А. Матковская,*

*Ю.Г. Гольцов, З.В. Смелая, С.Н. Орлик, Ф.М. Бобонич, В.Г. Ильин*

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03039 Киев просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16*

Исследованы кислотность, каталитические свойства и сероустойчивость обогащенных морденитом и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами. Показана возможность создания эффективных катализаторов процесса селективного каталитического восстановления, сравнимых с катализаторами на основе синтетических цеолитов типа морденита и пентасила. Выявлены некоторые особенности влияния условий модифицирования на свойства катализаторов, что создает возможность их оптимизации

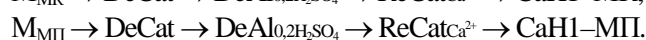
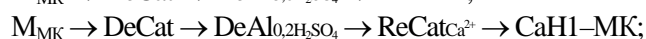
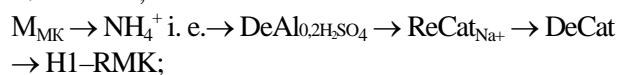
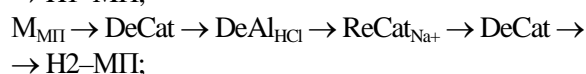
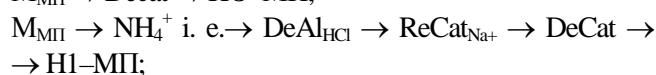
Модифицированные цеолиты типа морденита (М), как и пентасила, активно катализируют селективное восстановление оксидов азота различными восстановителями ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ). Например, в процессе селективного каталитического восстановления (СКВ) легкими углеводородами на водородной форме М (НМ) достигается высокая конверсия до азота [1]. Ранее была показана возможность создания активных катализаторов процесса СКВ, сопоставимых по свойствам с катализаторами на основе синтетического М путем химического модифицирования, в частности, рекатионирования Н-формы М-содержащей породы Закарпатского месторождения [2–4]. Важная особенность каталитического действия цеолитов в процессе СКВ – взаимосвязь с концентрацией сильных кислотных центров Бренстеда. Оптимальным является сочетание последних с катионами меди, кобальта и церия [ 5 ]. Показано также, что Н-формы как синтетического, так и природного М устойчивы в присутствии диоксида серы – восстановление NO пропан-бутаном практически не замедляется, тогда как активность образцов, модифицированных катионами переходных металлов (Cu, Co, Cr), значительно снижается, что может быть связано с хемосорбцией  $\text{SO}_x$ . К получению активных сероустойчивых катализаторов приводит введение катионов щелочно-земельных металлов и магния в Н-формы М и пентасила [6, 7].

В настоящей работе изучены каталитические свойства обогащенных М и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, в процессе СКВ.

В качестве исходных использовали образцы природного клиноптилолита (Кл) и морденит-клиноптилолитовой породы (МКл), с соотношением М и Кл 1:1, из

месторождений Сокирница и Липча в Закарпатье соответственно; данные об их фазовом и химическом составе приведены в работах [8, 9]. Обогащение пород (размер частиц – менее 0,25 мм) М достигали в результате структурного превращения Кл → М при гидротермальной (ГТ) обработке в щелочно-силикатной среде. По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН – 3М,  $\text{CuK}_\alpha$ ), во всех полученных образцах преобладает М (до 90–95 %), отсутствует Кл и минимальное количество аморфного вещества.

Последующие стадии структурного и химического модифицирования обогащенных М образцов включали обмен катионов цеолитов (Цт) на  $\text{NH}_4^+$  в растворе хлорида аммония ( $\text{NH}_4^+$  i. e.), то же с последующим прокаливанием при 500 °С, т. е. декатионирование и переход к водородной форме (DeCat), dealюминирование (DeAl) в 0,2–5,0 н растворе соляной (серной) кислоты и рекатионирование (ReCat) сорбцией катионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$  из растворов гидроксида и хлорида соответственно. Ниже приведены схемы модифицирования отдельных образцов на основе М, полученного из М-содержащей породы (МП) и Кл-содержащей породы (МК) и их обозначения:



Кислотность обогащенных М модифицированных образцов оценивали по стандартной методике температурно-программированной десорбции аммиака (ТПДА): предварительно прогревали в токе гелия при 700 °С, после охлаждения до 100 °С насыщали аммиаком, при этой же температуре отдували физически сорбированный газ и затем нагревали до 700 °С со скоростью 17–34 град/мин с регистрацией десорбции и титрованием аммиака соляной кислотой. Для некоторых изученных образцов спектры термодесорбции приведены на рис. 1, в табл. 1 сведены результаты анализа и расчеты.

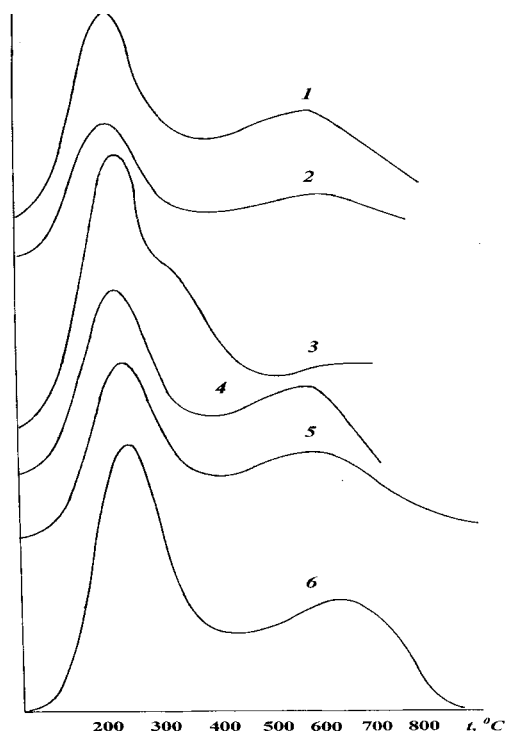


Рис. 1. Кривые ТПДА для образцов НО–МП (1), Н1–МП (2), Cu2–МП (3), Н1–РМК (4), СаН1–МК (5) и модифицированного синтетического морденита (6);  $V = 26,0-28,5$  град/мин – для всех образцов, 17 град/мин – для Cu2–МП (3)

Характерным является наличие двух максимумов в спектрах термодесорбции большинства образцов – в области температур 210–235 и 560–590 °С, соответствующих аммиаку, адсорбированному слабо- и сильно-кислотными центрами. Общая концентрация кислотных центров для всех образцов практически одинакова – около 1,3 ммоль/г, с примерно равным распределением центров различной силы. Отличительным признаком синтетического М, модифицированного подобным образом (DeCat, DeAl), является более высокая, чем для образцов природного происхождения, температура обоих эффектов десорбции. Как и следовало ожидать, рекатионирование кальцием привело к заметному уменьшению числа слабых и сильных кислотных центров в образце (СаН1–МК); последующее

декатионирование подобного образца, полученного на основе исходного МК, не восстановило их содержание, более того, существенно (до 525 °С) снизилась температура высокотемпературного эффекта десорбции аммиака (Н1–РМК). В спектре образца Cu2–МП (Cu<sup>2+</sup>-форма образца Н2–МП) не наблюдался высокотемпературный максимум в области 500–700 °С – следовательно, отсутствуют сильные кислотные центры, а низкотемпературный пик становится асимметричным за счет плеча при температуре около 350 °С. Таким образом, очевидно, в данном процессе появляется некоторое количество кислотных центров средней силы. Отмеченные изменения связаны, вероятно, с особенностями кристаллографической локализации катионов меди в М, со строением и с реакционной способностью медь-кислородного комплекса, а также с блокированием активных центров.

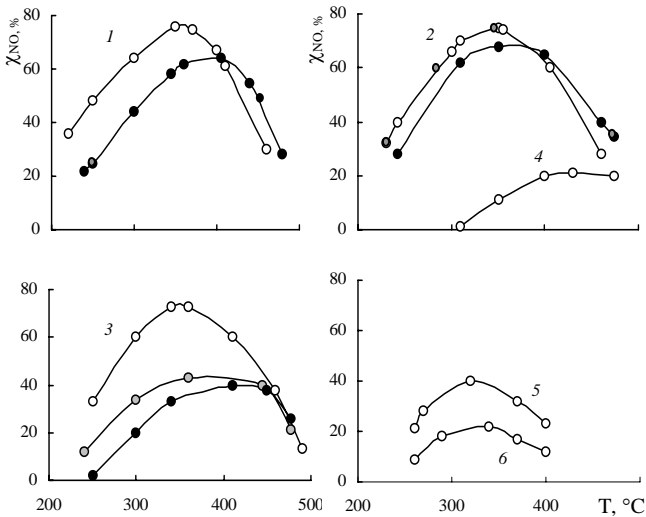
Таблица 1. Кислотность и активность обогащенных морденитом М природных цеолитов в процессе СКВ оксида азота пропан-бутановой смесью 0,05% NO + 0,09% C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> + 5% O<sub>2</sub> (+ 0,015–0,024% SO<sub>2</sub>) + Ar;  $V = 6000$  ч<sup>-1</sup>;  $T$  – температура максимума десорбции аммиака, °С;  $C$  – концентрация кислотных центров, ммоль/г

Катализатор	$T_1$	$C_1$	$T_2$	$C_2$	$C_3$	Без SO <sub>2</sub>	В присутствии SO <sub>2</sub>	После удаления SO <sub>2</sub>
НО–МП	210	0,53	570	0,62	1,25	75/353	42/440	53/400
Н1–МП	210	0,70	560	0,65	1,35	75/370	70/403	30/255
Н2–МП	–	–	–	–	–	70/360	75/360	78/350
Cu1–МП	–	–	–	–	–	39/320	–	–
Cu2–МП	225	1,30	–	–	1,30	22/418	–	–
Н1–РМК	230	0,39	525	0,31	0,70	45/315	–	–
СаН1–МК	220	0,38	560	0,37	0,75	85/353	70/360	76/360
СаН1–МК	–	–	–	–	–	70/360	70/360	70/360
НМ синт., Si/Al = 13	235	0,66	590	0,59	1,25	80/350	73/350	–

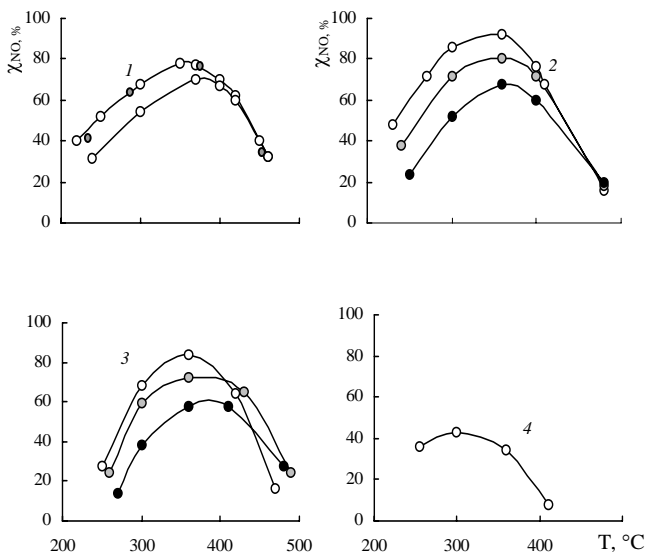
Примечание. Перед чертой – максимальная конверсия NO, %; за чертой – температура, °С.

Каталитическую активность обогащенных М модифицированных образцов оценивали по степени восстановления NO пропан-бутановой смесью до молекулярного азота, которую определяли в безградиентном реакторе при 250–500 °С с использованием реакционных смесей состава (об. доля, %): 0,05 NO + 0,09 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) + 5 O<sub>2</sub> + Ar при объемной скорости газового потока 6000 ч<sup>-1</sup>. Определение NO осуществляли с помощью газоанализатора 344-ХЛ-04 с хемиллюминесцентным детектором. Каждой серии опытов предшествовала стандартная обработка цеолитного катализатора при

550 °C в смеси аргона с кислородом в течение 1ч. В опытах по определению устойчивости катализаторов в присутствии диоксида серы (0,015–0,03 %) газ вводили отдельно непосредственно в горячую зону реактора во избежание побочных гомогенных процессов.



**Рис. 2.** Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутановой смесью на образцах Н1-МП (1), Н2-МП (2), НО-МП (3), Cu2-МП (4), Cu1-МП (5), Cu3-МП (6). Здесь и на рис. 3: без SO<sub>2</sub> (○), в присутствии SO<sub>2</sub> (●), после регенерации (◐)



**Рис. 3.** Температурные зависимости конверсии NO при восстановлении пропан-бутановой смесью на образцах CaН1-МП (1), CaН1-МК (2), Н1-МК (3), Н1-РМК (4)

На кривых температурной зависимости конверсии NO имеется максимум в интервале 300–400 °C (рис. 2, 3). Из изученных декатионированных образцов наиболее высокую активность проявили катализаторы Н1-

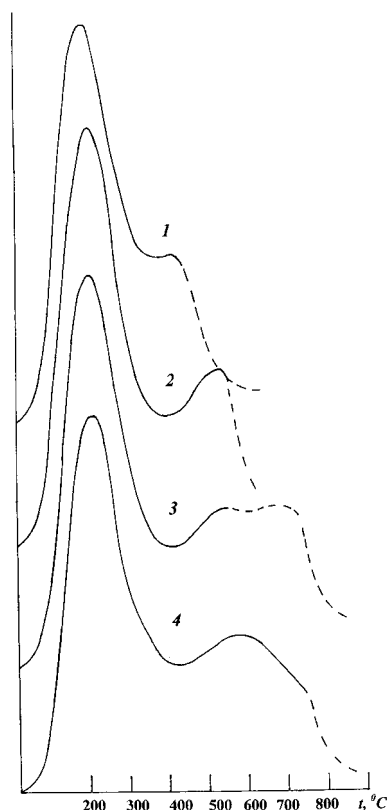
МП, Н2-МП и НО-МП, в присутствии которых максимальная конверсия достигала 75–77 % (табл. 1) и сравнима с таковой катализаторов на основе модифицированного синтетического М (табл. 1) и пентасила [5]. Однако их устойчивость по отношению к влиянию диоксида серы различна. Наименее устойчив декатионированный М НО-МП. В реакционной смеси с SO<sub>2</sub> его активность резко снижалась уже при 400 °C, после стандартной обработки (Ar + O<sub>2</sub>, 550 °C) его не удалось регенерировать в полной мере. Более устойчивыми оказались образцы Н1-МП, особенно Н2-МП. Это подтвердило специальное исследование кислотности образца Н1-МП после работы в реакционной смеси, содержащей SO<sub>2</sub>. Измерения проводили в несколько этапов с постепенным повышением температуры активации образца в токе гелия и расширением температурного интервала программированной десорбции (рис. 4, табл. 2), так как предварительное нагревание образца сразу при максимальной температуре (750 °C) могло привести к десорбции тех форм адсорбированного диоксида серы, которые оказывали влияние на кислотность и каталитические свойства при температуре катализа. Полученные результаты показали, что расширение интервала ТПД приводит к увеличению суммарной кислотности за счет, в основном, большей десорбции аммиака с сильнокислотных центров. Повышение температуры предварительного нагревания от 550 до 750 °C не вызывало заметных изменений кислотности. Сопоставление с соответствующими характеристиками исходного образца Н1-МП (рис. 1, табл. 1) позволяет допустить, что в данном случае присутствие SO<sub>2</sub> не оказывает значительного влияния на кислотность катализатора.

**Таблица 2.** Характеристика кислотности образца Н1-МП после работы в реакционной смеси с SO<sub>2</sub> (T – температура максимума десорбции, °C; C – концентрация кислотных центров, ммоль/г; V=26 град/мин)

Температура предварительного нагревания, °C	Интервал ТПДА, °C	T <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>Σ</sub>
200	100–450	230	0,79	400–450	0,31	1,10
450	100–550	220	0,99	520	0,47	1,46
550	100–750	225	0,83	530–660	0,71	1,54
750	100–750	240	0,84	600	0,66	1,50

Активность образца Н2-МП в присутствии SO<sub>2</sub> оставалась высокой при 360 °C (степень восстановления NO составила 75 %) и несколько снижалась при более высокой температуре. Существенно также и то, что стандартной обработкой удавалось восстановить первичные характеристики этого катализатора. Более того, наблюдалось некоторое повышение конверсии монооксида азота под влиянием SO<sub>2</sub> при температуре выше 400 °C.

Как и следовало ожидать, исходя из оценки кислотности (отсутствия сильных кислотных центров – рис. 1, табл. 1), низкой оказалась активность Cu-обменных форм обогащенных М образцов (рис. 2): исходного Cu3-МП, предварительно декатионированного Cu1-МП, а также предварительно декатионированного и деалюминированного Cu2-МП.



**Рис. 4.** Кривые ТПДА для образцов Н1-МП после работы в реакционной смеси, содержащей  $\text{SO}_2$ ; условия съемки: температура предварительного нагрева 200 С, температурный интервал ПДА 100–450 °С (1), 450 °С, 100–550 °С (2), 550 °С, 100–750 °С (3), 750 °С, 100–750 °С (4);  $V = 26,0$  град/мин

Изучены были также каталитические свойства и устойчивость по отношению к диоксиду серы Н- и СаН-форм катализаторов – Н1-РМК, СаН1-МК, СаН1-МП и Н1-МК (рис. 3). В отсутствие  $\text{SO}_2$  наиболее активным оказался катализатор СаН1-МК, приготовленный на основе обогащенной М М,Кл-породы, – степень конверсии  $\text{NO}$  на нем достигала 82–86 % при 310–360 °С. Однако под влиянием диоксида серы степень восстановления  $\text{NO}$  снижалась уже при 400 °С, и в области максимальной активности контакта снижение степени конверсии достигало 15 %. Стандартная обработка "отравленного" катализатора не позволила полностью его регенерировать. При 360 °С, после регенерации, конверсия повышалась с 70 до 76 %. Более стабильным в этом отношении и достаточно активным

оказался катализатор СаН1-МП, полученный на основе обогащенной М М,Кл-породы (конверсия  $\text{NO}$  при 360 °С составила 70 %). Его активность под действием диоксида серы снизилась незначительно и восстановилась до начального значения после стандартной активации. Можно предположить, что отмеченные отличия в устойчивости катализаторов, приготовленных на основе Кл- и М,Кл-пород, связаны с молекулярно-ситовым эффектом – относительно большим сужением каналов и уменьшением объема пор за счет отложений силиката и кремнезема в процессе превращения Кл→М при ГТ-обработке Кл-породы в щелочно-силикатной среде, а следовательно, и с изменением действующих в процессе СКВ  $\text{NO}$ -активных центров (число, кристаллографическая локализация, доступность, кислотность). Оцененные по величине адсорбции при  $P/P_s > 0,4$  объемы микропор образца Н1-МП по *n*-гексану и бензолу составили 0,109 и 0,068  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно, для образца Н1-МК – 0,059 и 0,028  $\text{см}^3/\text{г}$ . Активность катализатора Н1-МК в отсутствие  $\text{SO}_2$  близка к таковой СаН1-МП, однако его отравление под действием диоксида серы более глубоким и частично необратимым. Наименее активным оказался образец Н1-РМК (объем микропор по *n*-гексану и бензолу – 0,066 и 0,043  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно). Последние два примера подтверждают изложенное выше предположение о возможных причинах различий в активности и сероустойчивости катализаторов, приготовленных на основе обогащенных М Кл- и М,Кл-пород.

В целом из анализа полученных результатов следует, что достаточно высокую каталитическую активность в процессе селективного восстановления монооксида азота пропан-бутановой смесью проявляют те образцы, в которых имеются сильнокислотные протонные центры – соответствующие интенсивные максимумы на кривых ТПДА при температуре не ниже 560 °С. Декатионированные и деалюминированные обогащенные морденитом образцы, полученные на основе Кл-породы, обладают относительно меньшей суммарной кислотностью по сравнению с производными Кл,М-породы. Введение кальция повышает активность и устойчивость цеолитных катализаторов по отношению к диоксиду серы. Однако введение меди заметно снижает активность катализаторов. Отмеченные особенности согласуются с данными, ранее полученными для подобным образом модифицированных образцов синтетического морденита, а также исходной, небогащенной М МКл-,породы [2–4].

Таким образом, проведенное исследование кислотности и активности в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами и устойчивости к действию диоксида серы обогащенных М и химически модифицированных образцов, полученных на основе цеолитовых пород Закарпатья, свидетельствует о принципиальной возможности соз-

дания на основе цеолитовых пород Закарпатья эффективных катализаторов, сравнимых по свойствам с таковыми на основе синтетических цеолитов типа М и пентасила. Выявлены некоторые особенности влияния исходной цеолитовой породы и условий модифицирования на свойства катализаторов, а также некоторые подходы к их оптимизации. Необходимым представляется, в частности, рафинирование обогащенных М носителей путем экстракции (растворения) некоторых промежуточных и побочных продуктов ГТ-обработки исходных Кл- и М,Кл-пород в щелочно-силикатных средах (гидросиликатов, гидрогелей  $\text{SiO}_2$ , оксидов других металлов). Это может способствовать расширению каналов и увеличению сорбционного пространства М, повышению концентрации и доступности, а также оптимизации распределения по силе кислотных и каталитически активных центров. Как следствие, это расширит возможности направленного модифицирования таких носителей щелочно-земельными, переходными металлами – до уровня синтетических цеолитов.

Заслуживают внимания данные работы [10], согласно которым катионы щелочных металлов положительно действуют на восстановление NO пропенем в присутствии кислорода на Н-М. По-видимому, эффективный катализатор  $\text{DeNO}_x$  должен наряду с кислотными содержать и основные центры, которые, в частности, могут оказывать влияние на распределение электронной плотности и эффективных зарядов в системе алюмосилоксановых связей. Определяющим, вероятно, является совокупный (синергический – по [5]) эффект действия активных центров различной природы. В связи с этим при разработке катализатора  $\text{DeNO}_x$  на основе М,Кл-содержащих цеолитовых пород следует, очевидно, учитывать также наличие в их составе и возможное проявление в катализе некоторых примесных элементов (оксидов), в частности Ti, Fe, Mn, P и др. [11, 12], которые не удаляются полностью при химическом и структурном модифицировании.

## Литература

1. Hamada H., Kintaichi Y., Sasaki M., *Appl. Catal.*, 1990, **64** (1/2), L1.
2. Мишин И.В., Клячко А.Л., Бруева Т.Р. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (4), 1136.
3. Орлик С.Н., Стружко В.Л., Марценюк-Кухарук М.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1997, **33** (6), 381.
4. Struzchko V.L., Orlik S.N., Bobonich F.M., *Pol. J. Environ. Stud.*, 1997, (6), 45.
5. Орлик С.Н., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (3), 133.
6. Марценюк-Кухарук М.Г., Стружко В.Л., Стасевич В.П. и др., *Там же*, 1999, **35** (5), 317.
7. Пат. № 39816А. Украина. Сіркостійкий катализатор для відновлення оксидів азоту в окиснювальній атмосфері і спосіб його одержання, Стружко В.Л., Орлик С.М., Марценюк-Кухарук М.Г., Миронюк Т.В. 15.06.2001. *Бюл.* № 5.
8. Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (4), 588.
9. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
10. Satsuma A., Yamada K., Shimizu Ken-ichi et al., *Environ. Catal. Better world and life: Proc. of the 1 st World Congr., Pisa, May 1–5, 1995*, Rome, 1995, 335.
11. Вальтер А.А., Маслякевич Я.В., Гамарник Е.А. и др., *Геолог. журн.*, 1975, **35** (5), 58.
12. Бобонич Ф.М., Вальтер А.А., Маслякевич Я.В. и др., *Минералог. журн.*, 1980, **2** (2), 90.

Поступила в редакцию 7 декабря 2001 г.

## **Дослідження кислотності та активності збагачених морденітом модифікованих природних цеолитів у процесі селективного каталітичного відновлення оксидів азоту**

*В.П. Стасевич, В.А. Остапюк, М.Г. Марценюк-Кухарук, Л.О. Матковська,*

*Ю.Г. Гольцов, З.В. Сміла, С.М. Орлик, Ф.М. Бобонич, В.Г. Ільїн*

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16*

Досліджено кислотність, каталітичні властивості та сіркостійкість збагачених морденітом і хімічно модифікованих зразків, одержаних на основі цеолітових порід Закарпаття, в процесі селективного каталітичного відновлення оксидів азоту вуглеводнями. Показано можливість створення ефективних каталізаторів процесу селективного каталітичного відновлення, зіставлених з каталізаторами на основі синтетичних цеолітів типу морденіту і пентасилу. З'ясовано деякі особливості впливу умов модифікування на властивості каталізаторів, що створює можливість їх оптимізації.

## **The investigation of acidity and activity of mordenite enriched modified natural zeolites for process of selective catalytic reduction of nitrogen oxides**

*V.P. Stasevych, V.A. Ostapyuk, M.G. Martsenyuk-Kucharuk, L.A. Matkovs'ka,*

*Yu.G. Gol'tsov, Z.V. Smila, S.N.Orlyk, F.M. Bobonych, V.G. Il'in*

*L.V. Piszarzhetskij Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
31, Nauki Prosp., Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-62-16*

The acidity, catalytic properties and sulfur dioxide action stability of mordenite enriched and chemically modified samples obtained on the base of zeolite rocks of Zaccarpathian region have been investigated in the process of selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons. Principle possibility to create effective DeNO<sub>x</sub>-process catalysts compared with catalysts on the basis of synthetic zeolites of mordenite and pentasil type has been revealed. Some peculiarities of modification conditions influence on the catalyst properties offering scope for their optimization have been elucidated.