

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО РАН

На правах рукописи

ДОРОНКИН
ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**Fe-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x
АММИАКОМ**

02.00.15 –Кинетика и катализ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

МОСКВА - 2010

Работа выполнена в Лаборатории катализа нанесёнными металлами и их оксидами № 35
Учреждения Российской Академии Наук Института органической химии им.
Н.Д.Зелинского РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук

Стахеев Александр Юрьевич
(ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Третьяков Валентин Филиппович
(ИНХС им. А.В.Топчиева РАН)

доктор химических наук, профессор

Кустов Леонид Модестович
(ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН)

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита диссертации состоится июня 2010 года в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.222.02 по присуждению ученой степени кандидата
химических наук при Учреждении Российской академии наук Институте органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, д.47,
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по
адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, д.47, ГСП-1, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ученому секретарю диссертационного совета Д 002.222.02 ИОХ РАН,
тел. +7-499-137-2944, факс: +7-499-135-5328
e-mail: ddor@ioc.ac.ru

Автореферат разослан мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
кандидат химических наук

Елисеєв О.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксиды азота (NO , NO_2 , N_2O) являются в настоящее время одними из наиболее опасных для окружающей среды загрязняющих агентов. Это связано с тем, что NO_x образуются при сгорании ископаемого топлива на многих промышленных предприятиях, включая тепловые электростанции, а также при работе двигателей внутреннего сгорания. Острота проблемы возрастает с тем, что NO_x является одним из основных опасных компонентов выхлопных газов дизельных двигателей, что связано с тем, что эти двигатели работают в режиме «обеднённой» смеси, т.е. при значительном избытке кислорода. В то же время, доля дизельного автотранспорта постоянно растёт, что напрямую связано с его более высокой экономичностью и позволяет существенно снизить выбросы CO_2 в атмосферу. Для очистки выхлопных газов автотранспорта с дизельными двигателями, а также отходящих газов промышленных предприятий от NO_x в настоящее время применяют селективное каталитическое восстановление NO_x (СКВ NO_x) аммиаком или мочевиной на ванадий-оксидных катализаторах V-W-TiO₂. Однако ванадий токсичен для человека и представляет серьёзную угрозу для окружающей среды, в результате чего катализаторы, содержащие V₂O₅, не допускают к использованию в автомобильных каталитических нейтрализаторах. Поэтому в настоящее время ведётся активный поиск альтернативных катализаторов СКВ NO_x , не содержащих ванадий.

Каталитические системы на основе цеолитов, содержащие Fe в качестве активного компонента, (например, Fe-ZSM-5 и Fe-Beta) привлекают внимание исследователей благодаря высокой активности в реакции СКВ NO_x . Одними из наиболее перспективных катализаторов являются Fe-Beta, активность которых сравнима с активностью промышленных катализаторов на основе V₂O₅. Однако к настоящему моменту эти системы изучены в недостаточной степени. Остается невыясненным механизм реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота на Fe-содержащих цеолитах, а также структура активных центров, катализирующих СКВ NO_x . Выяснение этих вопросов является актуальной задачей для создания коммерческих каталитических систем на основе Fe-цеолитов, целенаправленного совершенствования их активности, селективности и стабильности каталитического действия.

Целью работы являлось установление природы активных центров в катализаторах Fe-Beta СКВ NO_x аммиаком и изучение влияния состава катализатора и параметров цеолитного носителя на его удельную и общую каталитическую активность в СКВ NO_x аммиаком. Была также поставлена цель изучить возможность промотирования Fe-содержащих цеолитов добавкой второго элемента, например Cu, для улучшения характеристик катализатора.

Научная новизна

С высокой степенью достоверности установлена природа активных центров СКВ NO_x аммиаком в цеолите Fe-Beta. С использованием комплекса физико-химических методов, включающего ЭПР, УФ, ТПД аммиака показано, что в СКВ NO_x аммиаком активны катионы Fe^{3+} , расположенные в катионных позициях цеолита Beta. Определена удельная каталитическая активность Fe^{3+} -центров в СКВ NO_x аммиаком.

Впервые показано, что общую каталитическую активность определяют ~ 20-30% от общего числа катионных позиций цеолита Beta. Катионы, Fe^{3+} расположенные в этих катионных позициях, обладают значительной каталитической активностью в СКВ NO_x аммиаком, что связано с их высокой координирующей способностью.

Впервые установлены основные закономерности взаимного влияния катионов Fe^{3+} , Ca^{2+} и Cu^{2+} в цеолите типа Fe-Ca-Beta и Fe-Cu-Beta. Показано, что модифицирование катализаторов Fe-Beta катионами Cu^{2+} позволяет существенно увеличить их низкотемпературную активность.

Практическая ценность работы

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что цеолитные системы Fe-Beta являются перспективными катализаторами для процесса селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком и по эффективности не уступают промышленным катализаторам V-W-TiO₂. Полученные в работе данные можно использовать при разработке нового поколения поликатионных цеолитных каталитических систем для СКВ NO_x аммиаком. Полученные результаты также могут принести пользу при прогнозировании свойств цеолитных катализаторов, приготовленных на основе промышленных цеолитов, содержащих примеси различных металлов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 5-й Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, Россия, 2008), 13-м Симпозиуме скандинавских стран по катализу (Гётеборг, Швеция, 2008), 8-м Международном конгрессе по каталитической очистке выхлопов автотранспорта CAPoC-8 (Брюссель, Бельгия, 2009), и 9-ом Европейском конгрессе по катализу EUROPACAT-IX (Саламанка, Испания, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту. В первой главе (Литературный обзор) дан обзор литературных данных о методах очистки

выхлопных газов дизельных двигателей от оксидов азота, их преимуществах и недостатках. Приведены представления о механизме СКВ NO_x аммиаком на оксидных и цеолитных катализаторах. Также описаны методы приготовления железосодержащих цеолитов и рассмотрены имеющиеся в литературе данные о структуре активных центров катализаторов Fe-ZSM-5 и Fe-Beta СКВ NO_x аммиаком. Во второй главе (Экспериментальная часть) приведены методики получения образцов и описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств. В третьей главе (Обсуждение результатов) представлены и обсуждены результаты проделанной работы.

Работа изложена на 104 страницах, включает 42 рисунка, 5 таблиц и 125 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Катализаторы Fe-Beta готовили методом пропитки по влагоёмкости исходных промышленных цеолитов Beta раствором нитрата железа с последующей сушкой и прокаливанием в воздухе при 550 °С. В качестве исходного носителя были использованы цеолиты Beta в H-форме, с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 30, 70, 150, 300$, которые были прокалены при 550 °С в сухом воздухе в течение 4 ч.

Цеолиты типа Beta с ультрамалым содержанием примесей железа ($\text{Fe} \leq 0.015$ вес.%) готовили методом гидротермального синтеза с использованием гидроксида тетраэтиламмония (ТЕАОН) в качестве структурообразующего агента. Синтезированные цеолиты в Na-форме переводили в NH_4 -форму путём ионного обмена с раствором нитрата аммония. Для получения H-формы, цеолиты после ионного обмена прокаливали в течение 6 ч при 450 °С в атмосфере воздуха.*

Для сравнения активности катионов Fe^{3+} , введённых в протонную и кальциевую формы цеолитов ([H]Beta и [Ca]Beta) исходный цеолит типа Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, Na-форма) был подвергнут трёхкратному ионному обмену на NH_4^+ и Ca^{2+} с использованием растворов соответствующих нитратов. Затем цеолиты высушивали и прокаливали в потоке сухого воздуха при 550 °С 4 ч. В результате были получены протонная [H]Beta и кальциевая [Ca]Beta формы цеолита.

Образцы Cu-Fe-Beta готовили путём последовательной пропитки цеолита HBeta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, H-форма) растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Цеолит прокаливали после нанесения каждого из металлов. Для изучения гидротермальной стабильности образцов после каждой стадии пропитки цеолит обрабатывали 3 ч. при 750 °С в токе воздуха, содержащего 1.5% H_2O (100 мл./мин. на 1 г. цеолита).

Каталитические измерения проводили на установке проточного типа при атмосферном давлении с объёмной скоростью подачи реагентов 220 000 ч⁻¹. Использовали газовую смесь 300 ppm NO, 300 ppm NH₃, 10% CO₂, 4 – 4.5% H₂O, 7 – 7.5% O₂ в азоте, моделирующую отходящие газы ТЭС, и 500 ppm NO, 540 ppm NH₃, 4.5% H₂O и 7% O₂ в азоте, для моделирования выхлопных газов дизельного двигателя. Продукты реакции анализировали с помощью хемилюминесцентного анализатора NO_x (EcoPhysics CLD 822) и FTIR газоанализатора “Gasmet” (Temet Instruments Dx-4000n).

ЭПР спектры регистрировали в X-области ($\lambda \approx 3.2$ см) при -196 °С на спектрометре, оснащённом резонатором 4104OR и коаксиальным кварцевым сосудом Дьюара. Спектры

* Выражаю благодарность компании Haldor Topsøe A/S за предоставленные реактивы и оборудование. Искренне благодарю д-ра М. Кустову за помощь в освоении методик синтеза.

были записаны в отсутствие насыщения в диапазоне напряженностей магнитного поля 0 – 3900 Г. Сигналы регистрировали при 20 °С и -196 °С для образцов одинаковой массы, вакуумированных при 90 °С. Для некоторых измерений образцы были пропитаны пиридином и выдержаны в течение 1 часа перед записью спектра. Интенсивность сигнала определялась двойным интегрированием.*

Остальные измерения проводились по стандартным методикам.†

2. Определение активной формы железа в катализаторах Fe-Beta в реакции СКВ NO_x аммиаком

В настоящее время катализаторы на основе цеолитов Fe-Beta являются наиболее перспективной системой для использования на автомобильном транспорте в каталитической очистке выхлопных газов от оксидов азота с помощью СКВ NO_x аммиаком или раствором мочевины. На рис. 1 приведено сравнение конверсии NO_x в азот на цеолите 2%Fe-Beta (SiO₂/Al₂O₃=25) и промышленном ванадийсодержащем катализаторе ZERONOX (>70% TiO₂, V₂O₅, WO₃ и MoO₃ [1]) в интервале температур, наиболее характерном для выхлопов современных автомобилей с дизельными двигателями. Активность катализатора на основе Fe-Beta не уступает активности

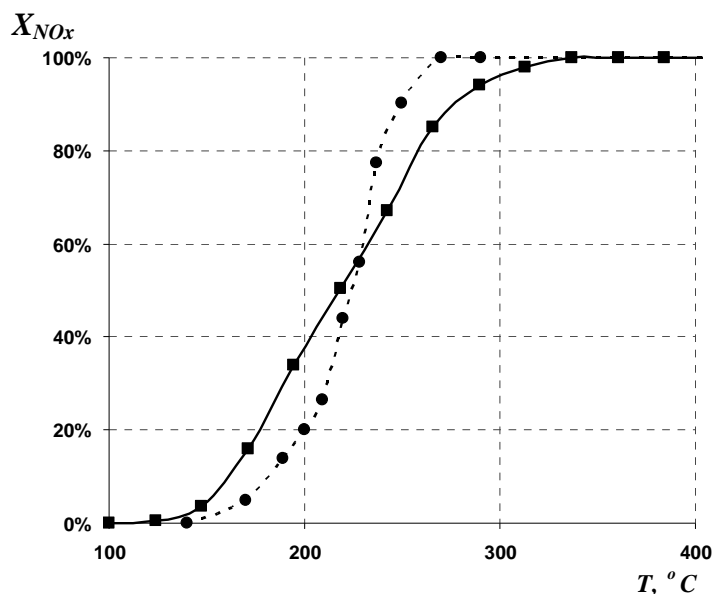


Рисунок 1. Температурная зависимость конверсии NO в СКВ NO_x аммиаком на цеолите 2%Fe-Beta (SiO₂/Al₂O₃=25), сплошная кривая, и на промышленном катализаторе ZERONOX (>70% TiO₂, V₂O₅, WO₃ и MoO₃, Katalysatorwerke Hüls GmbH), пунктирная кривая. Газовая смесь: 500 ppm NO, 540 ppm NH₃, 4.5% H₂O и 7% O₂.

коммерческого ванадиевого катализатора. Более того, в области низких температур цеолитный катализатор обладает более высокой активностью, чем оксидный ванадийсодержащий катализатор.

Следует отметить, что в литературе существуют противоречивые мнения относительно природы активных центров цеолитных катализаторов в реакции СКВ NO_x.

Так, например, рядом исследователей отмечалась активность цеолитов H-ZSM-5 и H-Beta в кислотной форме

* Искренне благодарю д.х.н. А.В. Кучерова (ИОХ РАН) за измерение спектров ЭПР и помощь в интерпретации результатов.

† Искренне благодарю Мартина Хоя (Haldor Topsøe A/S) за помощь в освоении УФ-спектрометра. Благодарю к.х.н. В.Н. Голубеву (ВНИИЯФ РФЯЦ, Саров) за изучение исходных цеолитов методом ИСП-АЭС, к.х.н. Е.С. Оболонкову (ИСПМ РАН) и д-ра Сару Пан (Haldor Topsøe A/S) за снимки СЭМ, а также д.х.н. И.В. Мишина (ИОХ РАН) за получение данных РФА и данных ИСП-АЭС по некоторым образцам.

(без дополнительной модификации катионами переходных металлов) в данной реакции [2]. Было выдвинуто предположение, что СКВ NO_x протекает на кислотных центрах цеолита. Другая часть исследователей склоняется к мнению, что активность цеолитов в СКВ NO_x определяется внесёнными в цеолит переходными элементами, как например Mn, Fe, Co, или Cu.

Для выяснения причин активности цеолитов, в первой части работы нами была изучена зависимость активности цеолитов Beta от концентрации железа. Было установлено, что активность цеолитов типа Beta резко возрастает при введении чрезвычайно малых количеств Fe (0.1 – 0.5%), однако дальнейшее увеличение содержания Fe (>0.5 – 1%) практически не оказывает влияния на активность катализатора. За меру активности катализаторов принимали константу скорости СКВ (k , $\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$). В соответствии с литературными данными скорость реакции СКВ NO_x описывалась уравнением первого порядка по NO, что даёт следующее уравнение для k :

$$k = -\frac{F_{NO}}{m_{\text{кат.}} \cdot C_{\text{вх. NO}}} \cdot \ln(1 - X_{NO_x}),$$

где F_{NO} - это молярная скорость подачи NO (моль/с), $m_{\text{кат.}}$ - масса катализатора, и $C_{\text{вх. NO}}$ - концентрация NO на входе в реактор, выраженная как моль/ см^3 , а X_{NO_x} - конверсия NO_x , определяемая по формуле: $X_{NO_x} = 1 - (C_{\text{вых. NO}} + C_{\text{вых. NO}_2} + C_{\text{вых. N}_2\text{O}}) / C_{\text{вх. NO}}$, где $C_{\text{вых. NO}}$, $C_{\text{вых. NO}_2}$, $C_{\text{вых. N}_2\text{O}}$ - концентрации NO, NO_2 и N_2O на выходе из реактора. Удельная каталитическая активность (УКА) катионов Fe^{3+} приведена в виде числа оборотов, с^{-1} (отношение числа молекул NO, конвертированных в N_2 , к числу активных центров Fe^{3+}).

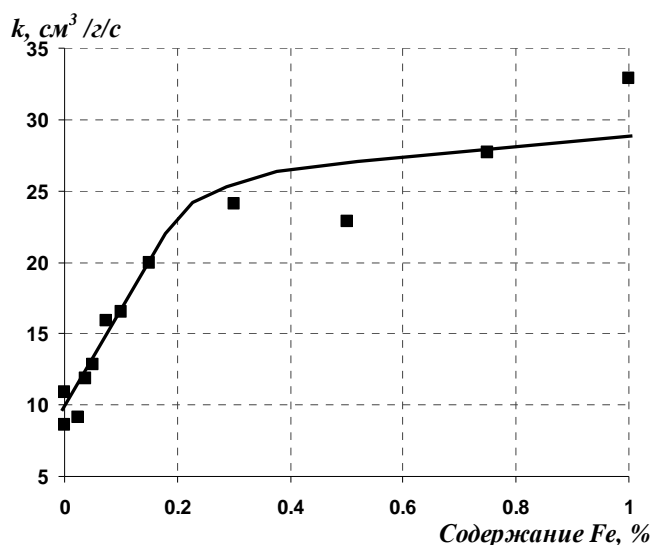


Рисунок 2. Зависимость активности катализатора Fe-Beta в СКВ NO_x аммиаком (выраженной в виде константы скорости первого порядка по NO_x) при 225 °С от вес. концентрации Fe.

Полученная зависимость константы скорости СКВ NO_x аммиаком на цеолитах Fe-Beta от концентрации Fe представлена на рис. 2. Из приведённых данных видно, что активность цеолита линейно увеличивается с концентрацией внесённого железа до ~ 0.3 вес.%, после чего увеличение содержания Fe приводит лишь к незначительному увеличению активности. Таким образом, можно сделать вывод, что количество активных Fe-центров весьма невелико. Экстраполяция линейного участка зависимости позволяет

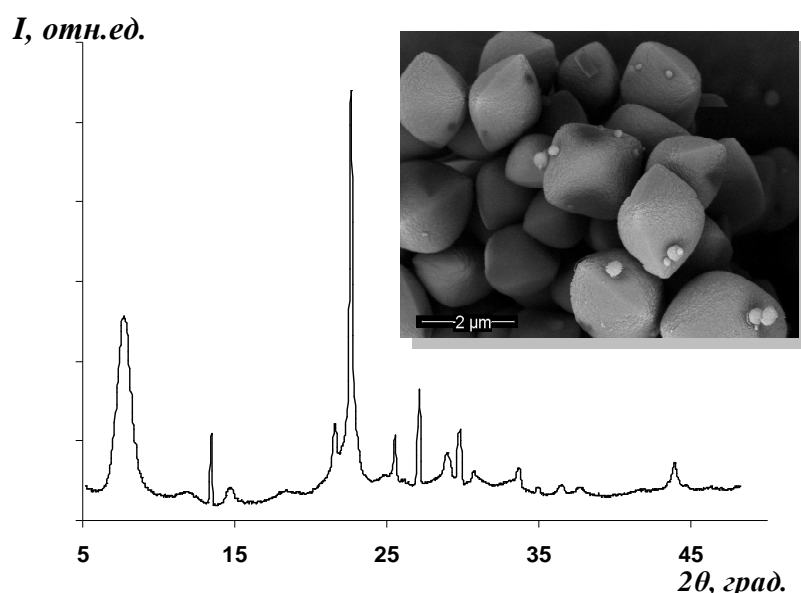


Рисунок 3. Дифрактограмма РФА и микрофотография синтезированного цеолита Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 60$).

оценить это количество как ~ 0.5 вес. %.

Приведённые на рис. 2 данные также показывают, что исходный цеолит Beta (до введения в него железа) обладает заметной активностью в СКВ NO_x . Это наблюдение согласуется с литературными данными, указывающими на активность цеолитов HBeta в реакции селективного каталитического восстановления NO_x (см. выше).

Однако результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предположить, что наблюдаемая активность вызвана наличием малых примесей железа, внесённых на стадии синтеза. Данная гипотеза представляется весьма правдоподобной, поскольку большинство исследователей использует в своих работах промышленные цеолиты, содержащие примеси переходных металлов, в первую очередь железа. При этом на рис. 2 показано, что даже малое, характерное для примесей, количество Fe (~ 0.1 вес.%) приводит к значительному увеличению каталитической активности цеолита.

Чтобы подтвердить гипотезу о том, что активность немодифицированных цеолитов определяется малыми количествами примесей железа, были проведены следующие исследования. Во-первых, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) установлено, что исходный носитель ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$, H-форма) содержал 0.1 ± 0.02 вес.% Fe. Эта величина хорошо согласуется с найденными значениями каталитической активности исходного цеолита H-Beta (см. Рис. 2).

Для подтверждения предложенной гипотезы «от обратного» были также синтезированы четыре образца цеолита Beta с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18, 21, 39$ и 60 (согласно данным ИСП-АЭС и ТПД NH_3). Соответствие полученных цеолитов структурному типу BEA было подтверждено с помощью РФА (рис. 3). Синтезированные образцы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и УФ-спектроскопии. По результатам ИСП-АЭС было установлено, что образцы содержали менее 0.016 вес.% Fe, что качественно подтверждается данными УФ-спектроскопии. Каталитические тесты показали, что полученные в результате лабораторного синтеза образцы цеолита Beta не обладают заметной активностью в СКВ

NO_x даже при проведении эксперимента при пониженной объёмной скорости подачи реагентов $72\ 000\ \text{ч}^{-1}$. Полученные данные позволяют заключить, что в состав активных центров СКВ NO_x аммиаком цеолитов Fe-Beta в той или иной форме входит Fe.

3. Исследование строения и локализации активных центров катализаторов

Fe-Beta в СКВ NO_x

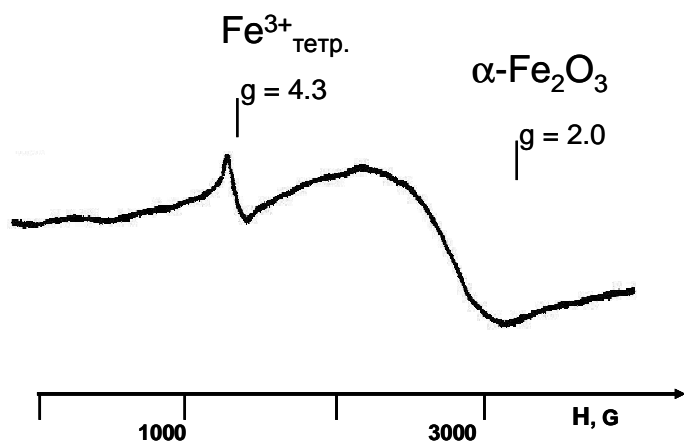


Рисунок 4. ЭПР-спектр катализатора 1%Fe-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 30$).

Известно, что Fe может существовать в цеолитах в нескольких формах, таких как ионы Fe^{3+} в решётке цеолита, моноядерные и биядерные комплексы Fe^{3+} в катионообменных позициях цеолита, кластеры Fe_xO_y и частицы оксида Fe_2O_3 в порах и каналах цеолита, а также на внешней его поверхности.

Следует отметить, что данные, полученные на первом этапе исследования (рис. 2), позволяют сделать вывод, что активность цеолита определяется формой железа, концентрация которой относительно мала (0.1 – 0.4 вес.%). Физико-химическое исследование структуры активных центров, присутствующих в катализаторе в столь малой концентрации представляет собой весьма сложную задачу.

Одним из наиболее чувствительных методов исследования состояния железа в цеолитах является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. На рис. 4 приведён спектр ЭПР катализатора 1%Fe-Beta. В спектре хорошо различимы два сигнала – широкий интенсивный сигнал с g-фактором 2.0 и узкий сигнал небольшой интенсивности с g-фактором 4.3. Сигнал с $g \approx 4.3$ относят к тетраэдрически-координированным ионам Fe^{3+} в решетке цеолита или в катионнообменных позициях цеолита. Интенсивность данного сигнала увеличивается при охлаждении образца в соответствии с законом Кюри-Вайсса ($I \sim 1/T$).

Интенсивность сигнала при $g \approx 2.0$, напротив, растёт с повышением температуры. Это указывает на антиферромагнитное взаимодействие, ослабевающее с повышением температуры, что предполагает наличие близко расположенных октаэдрически-координированных ионов Fe^{3+} , входящих, наиболее вероятно, в структуру малых кластеров Fe_xO_y или фазы Fe_2O_3 . Сигнал с $g \approx 4.3$ присутствует в спектрах всех исследованных цеолитов Fe-Beta, тогда как сигнал с $g \approx 2$ в катализаторах с малым содержанием железа практически не наблюдался. В дальнейшем спектры ЭПР измерялись при $-196\ ^\circ\text{C}$ с целью увеличить интенсивность сигнала с $g \approx 4.3$.

Таблица 1. Сравнение удельной каталитической активности (УКА, моль NO_x /моль Fe^{3+}) для катализаторов Fe-Beta, приготовленных на основе разных цеолитов типа Beta.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Количество БКЦ, ммоль/г (данные ТПД NH_3)	Средний размер кристаллитов, μm (данные СЭМ)	УКА при 225°C , c^{-1}
30	0.7	7	$3.1 \cdot 10^{-3}$
70	0.34	1 - 3	$3.9 \cdot 10^{-3}$
150	0.13	7	$2.8 \cdot 10^{-3}$
300	0.09	1	$3.2 \cdot 10^{-3}$

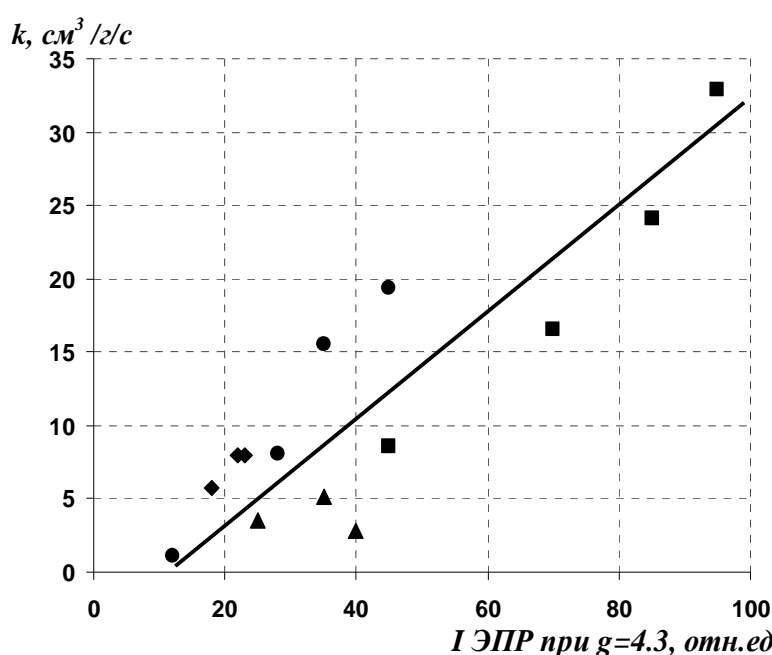


Рисунок 5. Корреляция активности катализаторов Fe-Beta с интенсивностью ЭПР сигнала Fe^{3+} ($g \approx 4.3$). Используются цеолиты с разным модулем и разным размером кристаллитов (см. таблицу 1).

■ – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 30$, ● – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 70$,
▲ – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 150$, ◆ – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 300$

Для подтверждения этого предположения была изучена зависимость каталитической активности образцов Fe-Beta от интенсивности сигнала ЭПР с $g \approx 4.3$ для нескольких серий образцов. Полученные данные приведены на рис. 5. На графике представлены данные по 4 сериям образцов, приготовленным на основе цеолитов с разным модулем, и соответственно, разным количеством брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), а также различающихся размером микрокристаллов цеолита. Эти параметры приведены в таблице 1. Из данных, приведённых на рис. 5, можно заключить, что независимо от модуля, размера кристаллитов и концентрации БКЦ в цеолите, скорость реакции СКВ NO_x аммиаком коррелирует с количеством тетраэдрически-координированных катионов Fe^{3+} цеолите. Используя полученную зависимость в качестве калибровочной, по результатам ЭПР можно рассчитать количество активных катионов

Анализ зависимости интенсивности сигнала с $g \approx 4.3$ от содержания Fe выявил, что интенсивность ЭПР сигнала и каталитическая активность зависят от концентрации Fe симбатно. Это позволило предположить, что активными центрами реакции СКВ NO_x являются тетраэдрически-координированные ионы Fe^{3+} .

Для подтверждения этого предположения была изучена зависимость каталитической активности образцов Fe-Beta от интенсивности сигнала ЭПР с $g \approx$

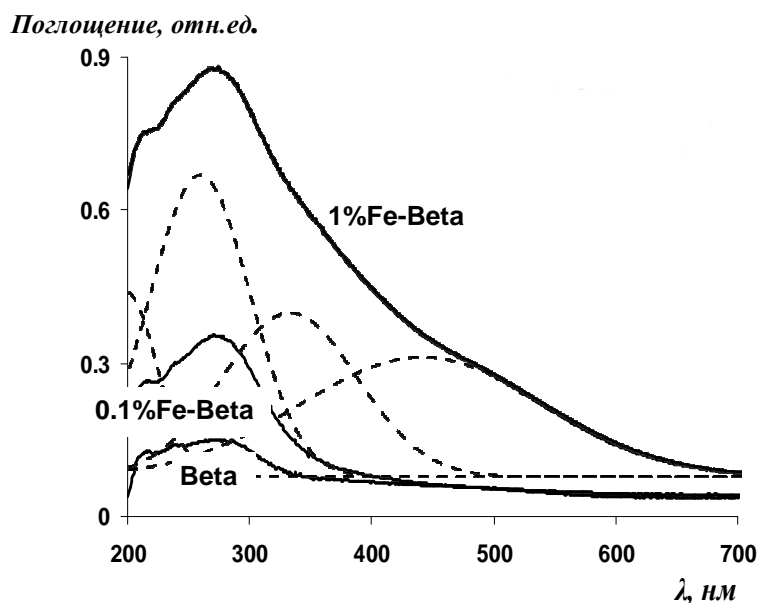


Рисунок 6. УФ-спектры катализаторов 1%Fe-Beta, 0.1%Fe-Beta и исходного Beta. Штриховыми линиями показано разложение спектра 1%Fe-Beta на гауссовы пики.

Дополнительные данные, подтверждающие наличие корреляции между концентрацией тетраэдрически-координированных центров Fe^{3+} и каталитической активностью, были получены методом ультрафиолетовой спектроскопии диффузного рассеивания. УФ-спектры цеолитов Fe-Beta с разным содержанием железа приведены на рис. 6. Спектры всех изученных цеолитов характеризуются наличием полос поглощения (п.п.) УФ-излучения в области длин волн 200 – 350 нм, а в спектрах цеолитов с большим содержанием железа (>0.5 вес.%) также можно выделить широкие п.п. в видимой области с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 350$ нм и $\lambda_{\text{макс.}} > 400$ нм (см. разложение спектра 1% Fe-Beta на рис. 6, штриховые линии). П.п. с $\lambda_{\text{макс.}}$ в районе 200 – 300 нм относят к полосам переноса заряда в изолированных комплексах Fe^{3+} (октаэдрической и тетраэдрической симметрии). П.п. с

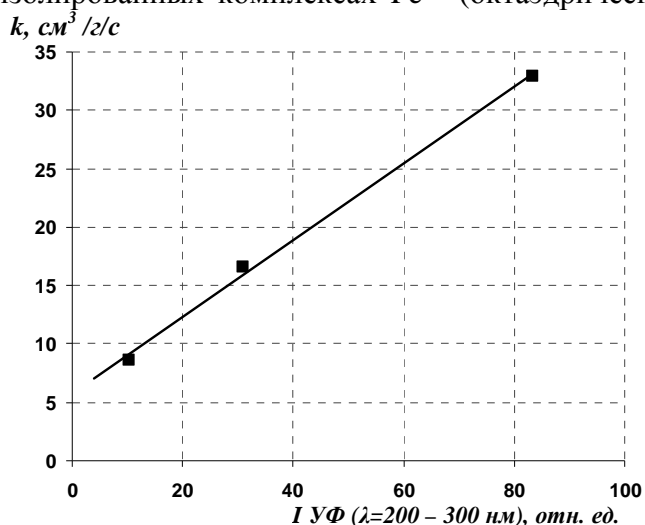


Рисунок 7. Корреляция активности Fe-Beta в СКВ NO_x аммиаком с интенсивностью полос поглощения УФ излучения в области λ , 200 – 300 нм.

Fe^{3+} и вычислить их удельную активность. Рассчитанные значения удельной активности (в виде частоты оборотов, TOF, моль NO_x /моль Fe^{3+} ·с) также приведены в таблице 1. Полученные величины TOF указывают на то, что активность центров Fe^{3+} практически одинакова для цеолитов Beta с разными модулями, кислотностью и размером кристаллитов.

$\lambda_{\text{макс.}} \sim 350$ нм и $\lambda_{\text{макс.}} > 400$ нм характеризуют наличие в образце олигомерных частиц общего состава Fe_xO_y и частиц гематита Fe_2O_3 . Согласно литературным данным по цеолитам Fe-ZSM-5, относительные интенсивности п.п. в УФ-спектре можно использовать для оценки относительной концентрации соответствующих частиц в образце с довольно высокой точностью.

Исходя из данных УФ-спектроскопии была построена зависимость активности Fe-Beta (и исходного Beta) от суммарной интенсивности п.п. с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 200 - 300$, которая соответствует количеству изолированных катионов Fe^{3+} в образцах (рис. 7). Полученная линейная зависимость подтверждает гипотезу о том, активными центрами цеолитов Fe-Beta в СКВ NO_x аммиаком являются изолированные катионные комплексы Fe^{3+} .

Оба использованных метода, как ЭПР, так и УФ-спектроскопия, не позволяют отличить Fe^{3+} , занимающие в решётке цеолита каркасные позиции от катионов Fe^{3+} в катионообменных позициях. Маловероятно, что Fe^{3+} в решётке цеолита могут выступать в роли активных центров, поскольку они не способны адсорбировать молекулы реагентов, а также изменять свою структуру при температурах, характерных для СКВ NO_x . Кроме того, использованный нами метод введения Fe в цеолит Beta (пропитка по влагеёмкости с последующим прокаливанием при 550°C) позволяет ввести Fe в катионообменные позиции цеолита, однако крайне маловероятно, что при этом происходит сколько-нибудь значительное замещение Al в решётке цеолита на Fe.

Для того чтобы показать, что именно Fe^{3+} в катионных позициях цеолита являются активными центрами СКВ NO_x аммиаком, часть катионных позиций цеолита Beta была заблокирована катионами Ca^{2+} до введения Fe. На приготовленный с помощью ионного обмена носитель [Ca]Beta было нанесено 0 – 1% Fe, после чего была исследована каталитическая активность образцов, а также их структура, с применением методов ЭПР и УФ-спектроскопии. В качестве образца сравнения использовалась серия катализаторов, содержащих идентичное количество Fe, но нанесенное на H-форму цеолита Beta.

Данные по активности Fe-[Ca]Beta и Fe-[H]Beta (см. рис. 8) показывают, что модифицирование цеолита Ca^{2+} полностью подавляет активность исходного цеолита,

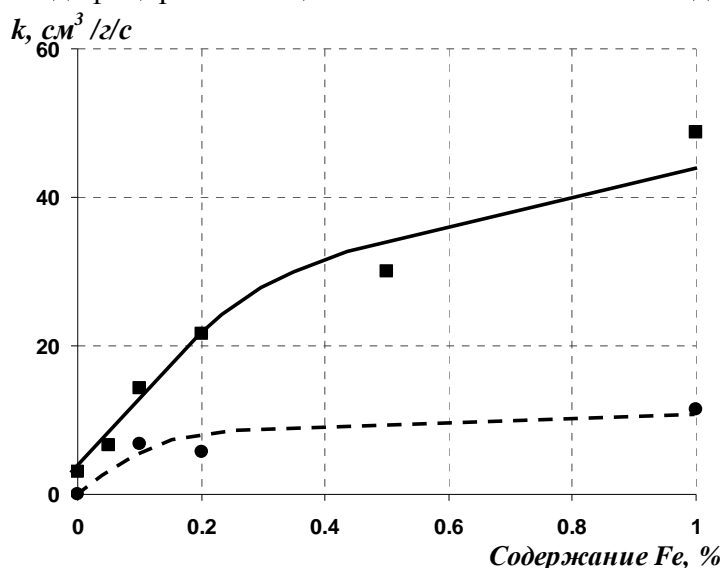


Рисунок 8. Зависимость активности катализаторов Fe-[H]Beta (сплошная кривая) и Fe-[Ca]Beta (пунктирная кривая) в СКВ NO_x аммиаком от содержания Fe.

обусловленную наличием примесей Fe (см. выше). При нанесении на [Ca]Beta 0.1 вес.% Fe активность образца увеличивается. Однако дальнейшее внесение Fe не приводит к заметному увеличению каталитической активности Fe-[Ca]Beta.

Полученные данные позволяют предположить, что падение активности Fe-[Ca]Beta происходит из-за блокировки

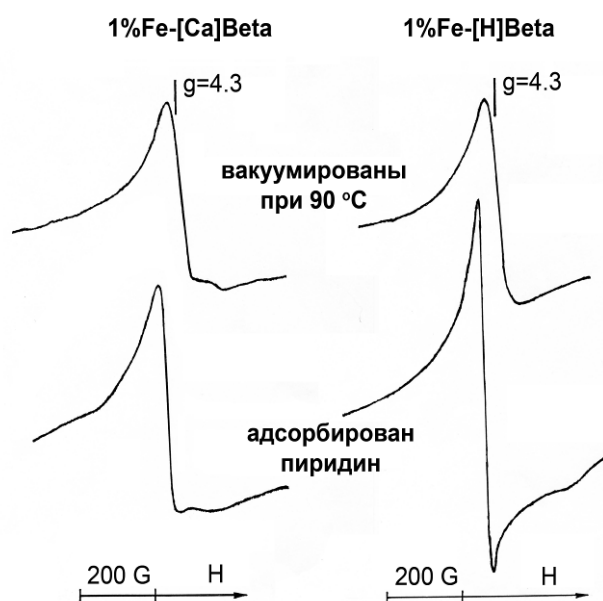


Рисунок 9. ЭПР-спектры цеолитов 1%Fe-[Ca]Beta и 1%Fe-[H]Beta после вакуумирования и адсорбции пиридина.

каталитической активности цеолитов.

Аналогичные результаты были получены с помощью метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. ЭПР-спектры вакуумированных образцов 1%Fe-[H]Beta и 1%Fe-[Ca]Beta не выявили существенного различия в количестве катионов Fe^{3+} в цеолитах (рис. 9). Для получения дополнительной информации о доступности центров Fe^{3+} и их координирующей способности методом ЭПР была также изучена адсорбция пиридина на исследованных катализаторах (рис. 9). Полученные результаты показывают, что адсорбция пиридина практически не изменяет спектр 1%Fe-[Ca]Beta. При адсорбции пиридина на цеолите 1%Fe-[H]Beta интенсивность сигнала с $g \approx 4.3$ цеолите 1%Fe-[H]Beta существенно увеличивается, что свидетельствует о координационном взаимодействии

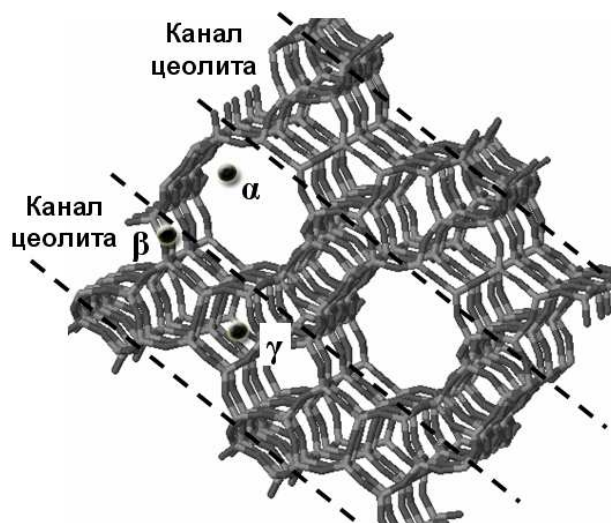


Рисунок 10. Различные типы катионных позиций в решётке цеолита Beta.

катионных позиций катионами Ca^{2+} , в результате чего концентрация активного Fe^{3+} заметно уменьшается, и что должно соответствующим образом отразиться на УФ и ЭПР-спектрах образцов. Однако, УФ-спектры катализаторов, содержащих одинаковое количество железа, нанесённого на [H]Beta и [Ca]Beta, оказались практически идентичными. Интенсивность п.п. с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 200 - 300$ в спектре 1%Fe-[Ca]Beta оказалась лишь на 10% меньше, чем для образца 1%Fe-[H]Beta, что не могло объяснить наблюдаемую трёхкратную разницу в

катионов Fe^{3+} с молекулами пиридина в этом цеолите. Следовательно, при нанесении Fe на [Ca]Beta также образуются тетраэдрически-координированные катионы Fe^{3+} , однако эти катионы проявляют низкую координирующую способность, что объясняет малую активность катализатора Fe-[Ca]Beta в СКВ NO_x аммиаком.

Таким образом, активными центрами цеолитов Fe-Beta в СКВ NO_x являются ионы Fe^{3+} , локализованные в катионных позициях цеолита Beta. При этом только часть центров

Fe^{3+} активна в СКВ NO_x аммиаком. Анализ зависимости, приведённой на рис. 2, позволяет заключить, что максимальное количество активных центров, в катализаторах Fe-Beta, соответствует содержанию Fe около 0.5 вес.%. В то же время теоретически количество катионных позиций, имеющих в этом цеолите (расчет по формуле $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 30\text{SiO}_2$), способно содержать до 5 вес.% Fe, по расчету – один Fe^{3+} на одну катионную позицию. (Компенсация катионом Fe^{3+} нескольких отрицательных зарядов в решётке высококремнистых цеолитов, к которым относятся рассматриваемые Beta и ZSM-5, маловероятна из-за того, что катионные позиции расположены относительно далеко друг от друга.) Таким образом, активные центры СКВ Fe^{3+} занимают не более чем 10 – 20% от всех катионных позиций. Опираясь на данные работы [3], можно предположить, что активные центры локализованы в катионных позициях типа « β », находящихся на пересечении прямых и зигзагообразных каналов в структуре цеолита (рис. 10).

4. Модификация катализаторов Fe-Beta добавкой Cu

Поскольку, как было показано ранее, только часть катионных позиций цеолита Beta содержит активные центры Fe^{3+} , представляется интересным использовать свободные катионные позиции для модифицирования Fe-Beta катионом второго металла и увеличения, таким образом, его активности в СКВ NO_x аммиаком.

Наиболее актуальной задачей является увеличение активности цеолитных катализаторов в области низких температур ($< 250^\circ\text{C}$). Из литературных данных [4]

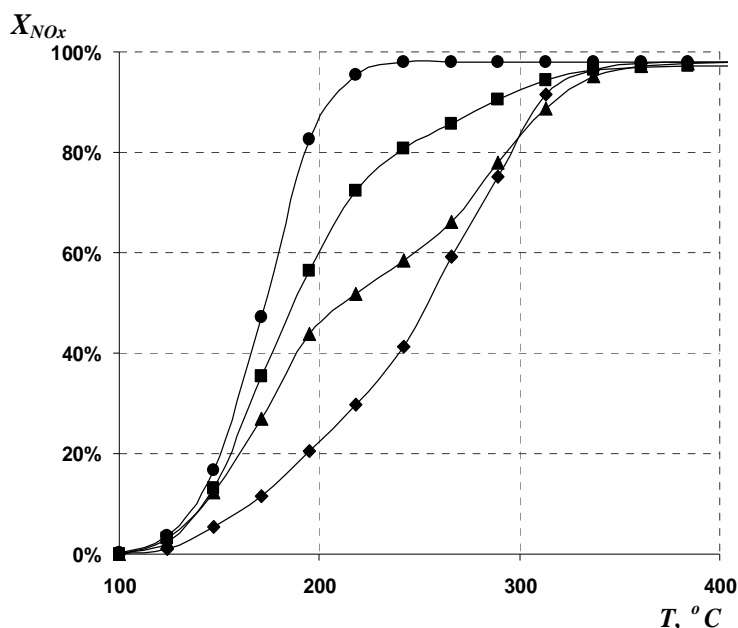


Рисунок 11. Зависимость конверсии NO_x на катализаторах 3% - 0% Cu-0.3%Fe-Beta.

● – 3%Cu; ■ – 1%Cu; ▲ – 0.5%Cu; ◆ – 0%Cu
Газовая смесь: 500 ppm NO, 540 ppm NH_3 , 4.5% H_2O и 7% O_2 .

известно, что Cu-содержащие цеолиты Cu-ZSM-5 обладают высокой активностью в СКВ NO_x при температурах 150 – 200 °C. Фактором, ограничивающим применение этих катализаторов, является их малая гидротермальная стабильность (устойчивость при высоких температурах в присутствии паров воды). В данной работе была исследована возможность модифицирования цеолитного катализатора Fe-Beta, обладающего существенно более высокой

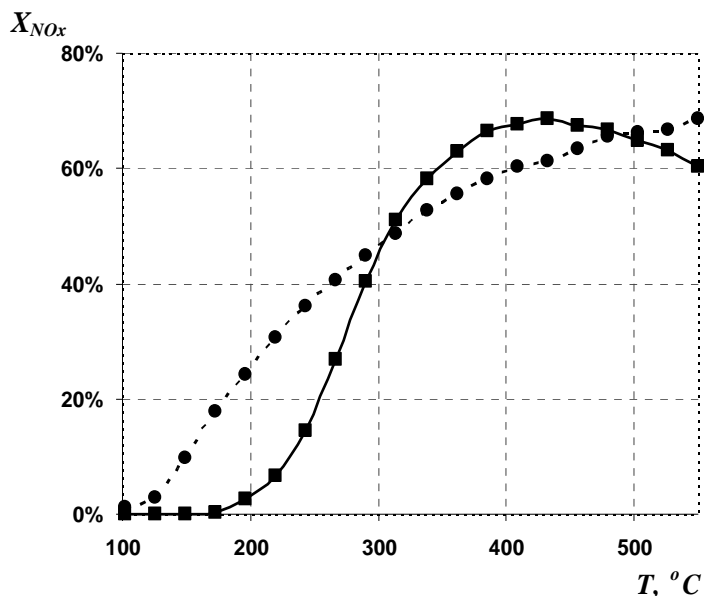


Рисунок 12. Зависимость конверсии NO_x на катализаторах 0.15%Fe-Beta (сплошная линия) и 1.5%Cu-0.15%Fe-Beta (пунктирная линия) после однократной гидротермальной обработки.

позиций ионами Fe^{3+} (предположительно позиции типа «β»), однако оставляет значительную долю свободных катионных позиций (предположительно позиции типа «α») для модификации катионами Cu^{2+} . При введении Cu существенно увеличивается низкотемпературная активность катализатора. Образец 3%Cu-0.3%Fe-Beta показывает практически полную конверсию NO_x уже при 220 °C. В отличие от зависимости активности образцов Fe-Beta от содержания Fe, которая почти не изменяется с увеличением содержания Fe более 1%, в данном случае наблюдается заметное увеличение активности образцов Cu-Fe-Beta при введении сравнительно больших количеств Cu.

При исследовании влияния гидротермальной обработки на активность Cu-Fe-Beta и Fe-Beta катализаторов было установлено, что активность образцов 1.5%Cu-0.15%Fe-Beta в области низких температур сохраняется, однако в интервале температур 300 – 500°C происходит некоторое её снижение по сравнению с Fe-Beta (рис. 12). Поскольку в этой области температур высокую активность показывают катионы Fe^{3+} , обладающие значительной гидротермальной устойчивостью, каталитические данные позволили предположить, что наблюдаемое снижение активности связано с влиянием катионов Cu^{2+} на катионы Fe. Для выяснения возможных причин наблюдаемого эффекта, было предпринято детальное исследование взаимного влияния катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} методом ЭПР.

Результаты каталитических экспериментов, приведённые в части 3, показали, что лишь часть катионов Fe^{3+} в Fe-Beta являются активными. Как было показано выше, активные Fe^{3+} могут быть выявлены методом ЭПР с помощью адсорбции пиридина, поскольку они обладают высокой координирующей способностью. В данном случае,

гидротермальной стабильностью, катионами Cu^{2+} для получения высокоактивных и стабильных катализаторов СКВ NO_x .

Зависимости конверсии NO_x от температуры для образцов, содержащих 0 – 3 вес.% Cu, приведены на рис. 11. В качестве исходного Fe-содержащего цеолита был использован цеолит с содержанием Fe ~ 0.3 вес.%, что соответствует заполнению большей части «активных» катионных

перед регистрацией спектров ЭПР на катализаторы был адсорбирован пиридин, в результате чего можно сделать вывод, что большая часть катионов Fe^{3+} , зафиксированных методом ЭПР, находится в «активных» катионных позициях.

Изменение сигнала ЭПР ионов Fe^{3+} ($g \approx 4.3$) при введении 0.25 – 1.5 вес.% Cu в 0.15%Fe-Beta и последующей гидротермальной обработке полученного «биметаллического» Cu-Fe-Beta показано на рис. 13. Количество активных ионов Fe^{3+} существенно снижается с увеличением количества введённой меди. Сопоставление данных ЭПР с результатами каталитических измерений позволяет заключить, что высокотемпературная активность (в интервале $T = 300 - 500^\circ\text{C}$) катализатора Cu-0.15%Fe-Beta снижается симбатно с уменьшением концентрации активных Fe^{3+} (сигнала ЭПР с $g \approx 4.3$).

Сигнал ЭПР от катионов Cu^{2+} в катализаторах Cu-0.15%Fe-Beta приведён на рис. 14. Данный сигнал соответствует пятикоординированным ионам Cu^{2+} ($g_{\parallel} \sim 2.35$, $A \sim 156 \text{ G}$, и $g_{\perp} \sim 2.06$). С повышением концентрации Cu, нанесённой на 0.15%Fe-Beta, интенсивность данного сигнала линейно увеличивается, в то время как интенсивность сигнала от Fe^{3+} ($g \approx 4.3$) линейно уменьшается (рис. 15). Данное наблюдение позволяет сделать вывод, что при введении Cu^{2+} происходит вытеснение Fe^{3+} из катионных позиций.

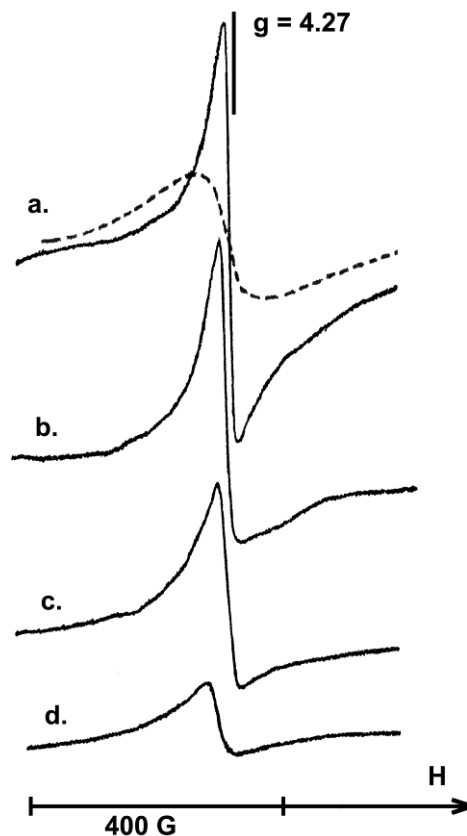


Рисунок 13. Изменение сигнала ЭПР Fe^{3+} в 0.15%Fe-Beta (a) при введении 0.25%Cu (b), 0.75%Cu (c) 1.5%Cu (d). Спектры сняты при -196°C с адсорбированным пиридином. Штриховая линия - сигнал от 0.15%Fe-Beta без пиридина, 20°C .

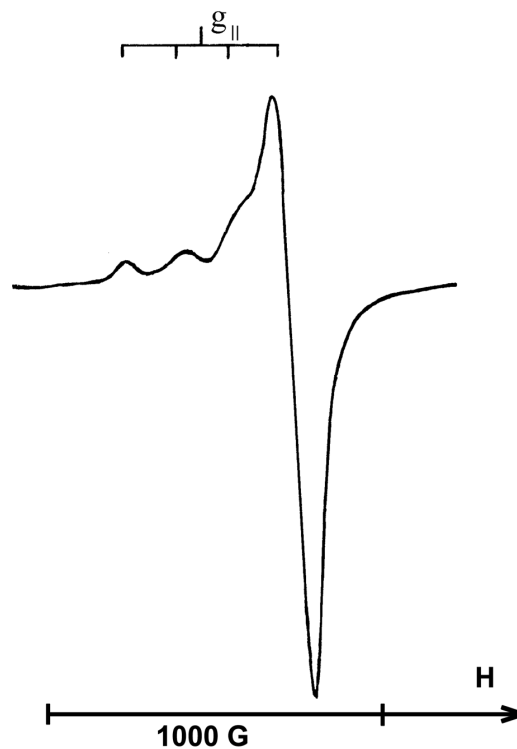


Рисунок 14. Сигнал ЭПР Cu^{2+} в спектре образца 0.75%Cu-0.15%Fe-Beta. Спектр снят при -196°C . На образец адсорбирован пиридин.

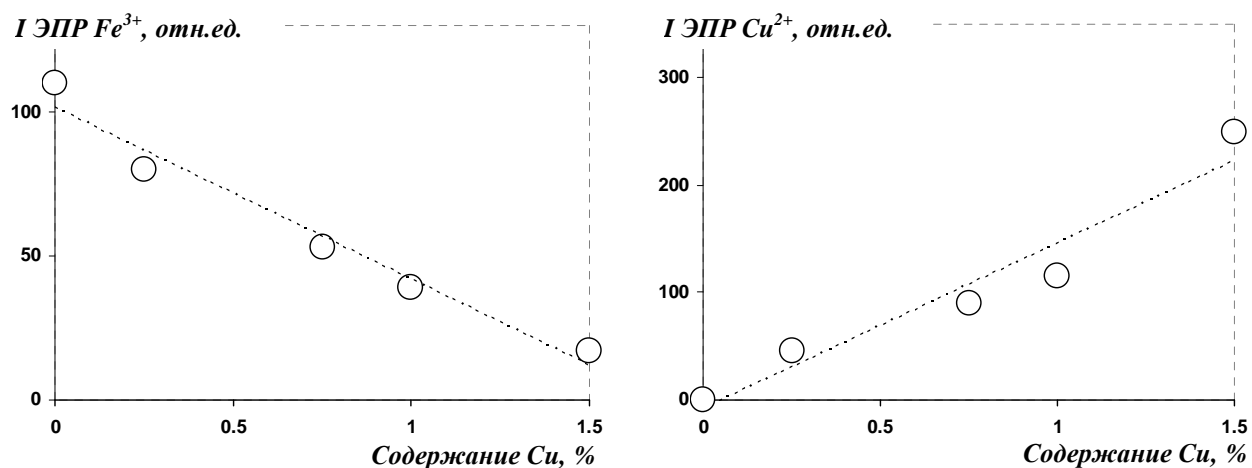


Рисунок 15. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала Fe^{3+} (левая) и Cu^{2+} (правая) от концентрации меди в катализаторах 0 - 1.5%Cu-0.15%Fe-Beta, прошедших гидротермальную обработку. Спектры измерялись при $-196^{\circ}C$. На образцы адсорбирован пиридин.

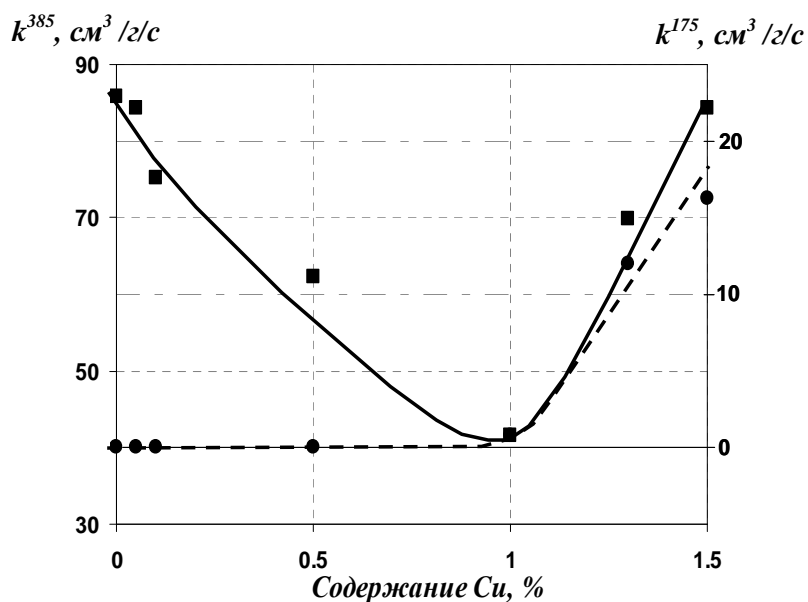


Рисунок 16. Зависимость активности Cu-Beta при высоких температурах (слева, сплошная линия, ■) и в области низких температур (справа, пунктирная линия, ●) от содержания Cu.

обеспечивающие высокотемпературную активность катализатора, в данном образце локализованы в «активных» катионных позициях.

Анализ каталитических данных, приведенных рис. 16 показывает, что при низких содержаниях Cu (<1 вес.%) происходит снижение высокотемпературной (при $385^{\circ}C$, активны Fe^{3+}) активности Cu-Fe-Beta (константа скорости k^{385}). Следует отметить, что в этом диапазоне низких содержаний меди (<1 вес.%), увеличения низкотемпературной активности (константа скорости k^{175}) «биметаллического» Cu-Fe-Beta не происходит. Данный факт позволяет заключить, что происходит вытеснение активных Fe^{3+} из катионных позиций типа «β» ионами Cu^{2+} . Однако замещающие Fe^{3+} катионы Cu^{2+} при их локализации в катионных позициях типа «β» (рис. 10) активностью не обладают. В

Данные ЭПР (рис. 15) хорошо согласуются с результатами исследования зависимости каталитической активности Cu-Fe-Beta от содержания меди (рис. 16). Для наглядности приведены данные для образцов 0 – 1.5%Cu-Fe-Beta, содержащие малое количество Fe (0.03 вес.%, по данным ИСП-АЭС). Таким образом, все катионы Fe^{3+} ,

результате, при введении небольших количеств меди, происходит лишь снижение активности катализатора в области высоких температур.

Увеличение низкотемпературной активности (константа скорости k^{385}) наблюдается при увеличении содержания Cu выше 1.0 вес.% (рис. 16). Это может быть связано с заполнением катионных позиций типа « α » (рис. 10) ионами Cu^{2+} , когда концентрация Cu превышает 1 вес.% [3]. При этом происходит параллельный рост как высокотемпературной, так и низкотемпературной активности цеолита Cu-Fe-Beta. Полученные данные позволяют заключить, что ионы Cu^{2+} проявляют каталитическую активность в СКВ NO_x аммиаком при их локализации в катионных позициях типа « α ».

Таким образом, каталитические свойства «биметаллического» катализатора Cu-Fe-Beta определяются катионами Fe^{3+} , расположенных в позициях типа « β », и катионами Cu^{2+} , локализуемых в позициях типа « α ». В то же время в каталитической системе Cu-Fe-Beta возможно замещение части катионов Fe^{3+} ионами Cu^{2+} . Полученные данные следует учитывать при разработке поликатионных цеолитных катализаторов СКВ NO_x , а также при интерпретации свойств Fe-цеолитных катализаторов, приготовленных на основе промышленных цеолитов, содержащие примеси различных элементов.

ВЫВОДЫ

1. С использованием методов ЭПР, УФ, ТПД-NH₃ проведено комплексное исследование каталитической системы Fe-Beta селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком. На основании сопоставления каталитических данных и результатов физико-химических методов исследования установлено, что активными центрами катализатора Fe-Beta в процессе селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком являются тетраэдрически-координированные изолированные катионы Fe³⁺.
2. Предложенные катализаторы Fe-Beta в СКВ NO_x аммиаком превосходят по активности промышленные ванадийсодержащие катализаторы V-W-TiO₂. Удельная каталитическая активность (УКА) катионов Fe³⁺ в катализаторах Fe-Beta при 225°C составляет $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.
3. Установлено, что в решётке цеолита Beta лишь часть катионных позиций является «активной» в отношении СКВ NO_x аммиаком. Катионы Fe³⁺, активные в СКВ NO_x аммиаком, локализованы в позициях типа «β». Катионы в «активных» катионных позициях цеолита обладают высокой координирующей способностью, что и определяет их каталитическую активность.
4. Показано, что удельная активность центров Fe³⁺ в «активных» позициях цеолита практически не зависит от соотношения SiO₂/Al₂O₃, количества кислотных центров цеолита и размера кристаллитов цеолита.
5. Впервые детально исследовано влияние катионов второго элемента (Ca²⁺ и Cu²⁺) в цеолите типа Beta на структуру и активность в СКВ NO_x аммиаком Fe-содержащих цеолитных катализаторов. Показано, что двухвалентные катионы способны вытеснять Fe³⁺ из «активных» катионных позиций цеолита Beta, и тем самым снижать активность катализаторов СКВ NO_x при высоких температурах.
6. Дополнительное введение Cu в катализатор Fe-Beta позволяет существенно увеличить низкотемпературную активность цеолитных катализаторов СКВ NO_x. При этом возможно замещение части катионов Fe³⁺ на катионы Cu²⁺, происходящее в результате гидротермальной обработки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность фирме Haldor Topsøe A/S за предоставленную аспирантскую стипендию.

Список использованной литературы

1. Selective reduction of NO by NH₃ over vanadia-based commercial catalyst: Parametric sensitivity and kinetic modeling / R. Willi, B. Roduit, R.A. Koeppel, A. Wokaun, A. Baiker // *Chem. Eng. Sci.* - 1996 – Vol.51 - P. 2897-2902.
2. Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl₃: II. Nitrous oxide decomposition, selective oxidation of benzene to phenol, and selective reduction of nitric oxide by isobutane. / Q. Zhu, R.M. van Teeffelen, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen // *J. Catal.* – 2004 - Vol. 221 –P. 575-583.
3. Co²⁺ ion siting in pentasil-containing zeolites, part 3.: Co²⁺ ion sites and their occupation in ZSM-5: a VIS diffuse reflectance spectroscopy study. / J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlova // *Micropor. Mesopor. Mater.* - 2000 - Vol. 35-36 –P. 483-494.
4. Conditions in which Cu-ZSM-5 outperforms supported vanadia catalysts in SCR of NO_x by NH₃ / J.A. Sullivan, J. Cunningham, M.A. Morris, K. Keneavey // *Appl. Catal. B.* – 1995. – Vol. 7 –P. 137-151.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Nature of active sites in a Fe-Beta catalyst for NO_x selective catalytic reduction by NH₃ / Doronkin D.E., Stakheev A.Yu., Kucherov A.V., Tolkachev N.N., Bragina G.O., Baeva G.N., Gabrielsson P., Gekas I., Dahl S. // *Mendeleev Commun.* - 2007 - Vol. 17 - P. 309-310
2. Nature of Active Sites of Fe-Beta Catalyst for NO_x-SCR by NH₃ / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkachev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas and S. Dahl // *Top. Catal.* - 2009 - Vol. 52, N. 13-20 - P. 1728-1733
3. ESR-study of competition between Fe³⁺ and Cu²⁺ active sites for NO_x selective catalytic reduction by NH₃ in Cu-Fe-Beta catalyst / A.V. Kucherov, D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.L. Kustov, M. Grill // *J. Mol. Catal. A* – 2010 – doi: 10.1016/j.molcata.2010.03.035

4. Природа активных центров в катализаторе Fe-BETA селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком / Д.Е. Доронкин, А.Ю. Стахеев, А.В. Кучеров, Н.Н. Толкачев, Г.О. Брагина, Г.Н. Баева, П. Габриэльссон, И. Гекас, С. Дал // 5-ая Всероссийская цеолитная конференция, российская, Звенигород, Россия, 8-11 июня 2008 г., Тезисы докладов - С. 115-116
5. Nature of active sites of Fe-Beta and Fe-ZSM5 catalyst for NO_x selective catalytic reduction by NH_3 / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkahev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas and S. Dahl // XIV International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, July 6-11, 2008, Book of abstracts - PIII-61-12
6. Nature of active sites of Fe-Beta catalyst for NO_x selective catalytic reduction by NH_3 / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkahev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas and S. Dahl // 13th Nordic Symposium on Catalysis, Gothenburg, Sweden, October, 5-7, 2008, Book of abstracts - O1, P. 21-22
7. Nature of Active Sites of Fe-Beta Catalyst for NO_x -SCR by NH_3 / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkahev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas, S. Dahl // 8th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, April 15 - 17, 2009, Brussels, Belgium, Book of abstracts - Vol.1 - O4, P. 79 – 89
8. Nature of Active Sites of Fe-Beta Catalyst for NO_x -SCR by NH_3 / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkahev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas, S. Dahl // International Congress EuropaCat IX, 30th August – 4th September, 2009, Salamanca, Spain, Book of abstracts - P5-79, P. 374