

УДК 544.478

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ O₃-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛОС НА БИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co–W/Al₂O₃

© 2025 г. Д. А. Бокарев^а, И. В. Парамошин^а, А. В. Рассолов^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 06.06.2025 г.

После доработки 26.06.2025 г.

Принята к публикации 29.06.2025 г.

Исследованы характеристики бифункционального Co–W-катализатора на основе Al₂O₃ в процессах разложения озона и озон-каталитического окисления (ОЗКО) *n*-бутана. Полученные данные позволяют заключить, что нанесение 1% мас. Со на 8% W/Al₂O₃ приводит к значительному росту конверсии *n*-C₄H₁₀ уже при комнатной температуре по сравнению с референсными образцами 8% W/Al₂O₃ и 1% Со/Al₂O₃. Увеличение активности достигается благодаря синергетическому взаимодействию Со, отвечающего за разложение озона, и W, обеспечивающего активацию углеводорода.

Ключевые слова: озон-каталитическое окисление (ОЗКО), гетерогенные катализаторы, кобальт, вольфрам

DOI: 10.31857/S0453881125030057

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс озон-каталитического окисления (ОЗКО) является одним из наиболее перспективных методов очистки отходящих газов промышленных производств от летучих органических соединений (ЛОС) при низких температурах. Применение озона в качестве окислителя позволяет снизить температуру эффективной очистки газов до ≤100°C благодаря высокой активности атомарного кислорода, образующегося при его разложении [1].

В качестве катализаторов процесса ОЗКО обычно используют нанесенные на различные носители оксиды переходных металлов [2, 3]. Активность таких каталитических систем при температурах ≤ 100°C определяется скоростью реакции разложения озона. Однако избыточная активность в разложении O₃ приводит к преобладанию процесса рекомбинации образующего-

ся атомарного кислорода до молекулярного, что делает невозможным протекание целевого процесса окисления углеводорода в достаточной степени. Решением данной проблемы может стать бифункциональный подход при разработке катализаторов ОЗКО, который заключается в разделении функций разложения озона и активации молекулы ЛОС между двумя компонентами. Это позволит оптимально сбалансировать соотношение скоростей реакции образования атомарного кислорода и окисления ЛОС, что сведет к минимуму процесс рекомбинации.

Примером бифункциональных катализаторов ОЗКО является Со–V-система [4], где на Со-центрах происходит разложение озона с образованием атомарного кислорода, а на V-центрах – адсорбция молекулы ЛОС и ее взаимодействие с O*. В представленной работе в качестве активатора молекулы ЛОС был выбран оксид вольфрама, распределенный монослоем по поверхности Al₂O₃, который применяется в реакциях метатезиса углеводородов [5, 6].

В данной публикации мы хотели сообщить о перспективной бифункциональной

Сокращения и обозначения: ОЗКО – озон-каталитическое окисление; ЛОС – летучие органические соединения; S_{ВЕТ} – удельная площадь поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; GHSV – часовая объемная скорость газа.

Co–W-каталитической системе для процесса озон-каталитического окисления ЛОС с использованием в качестве модельного соединения *n*-бутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя применяли γ -Al₂O₃ (“Sasol”, $S_{\text{ВЕТ}} = 76 \text{ м}^2/\text{г}$), предварительно прокаленный в токе воздуха при 500°C. Образец, содержащий 8% мас. W, получали методом пропитки по влагоемкости водным раствором (NH₄)₆W₁₂O₃₉ · H₂O (“Sigma Aldrich”, США). Содержание вольфрама было выбрано из расчета покрытия выбранного носителя монослоем, составляющим 4 атома W на 1 нм² [7]. Образец 1% Co/Al₂O₃ готовили пропиткой водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O (“Sigma Aldrich”, США). Образец 1% Co–8% W/Al₂O₃ готовили дополнительной пропиткой монослойного 8% W/Al₂O₃ водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O (“Sigma Aldrich”, США). После пропитки образцы сушили при комнатной температуре, затем прокаливали в течение 2 ч при 550°C.

Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ–ЭДС), исследования проводили на электронном микроскопе SU8000 (“Hitachi”, Япония) с применением системы микроанализа Quantax 400 (“Bruker”, Германия) с детектором XFlash 6|60 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли 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° (2 θ) с шагом 0.02° (2 θ) и выдержкой в точке 3 с.

Температурно-программируемое восстановление водородом (H₂-ТПВ) проводили на полуавтоматической проточной установке УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), снабженной детектором по теплопроводности. Катарометр калибровали по восстановлению NiO (99.99%, “Sigma Aldrich”, США). Навеску катализатора (0.1 г) загружали в U-образный кварцевый реактор с термопарой хромель–алюмель. Образец катализатора восстанавливали в токе 5% H₂/Ar (30 мл/мин) в режиме нагрева до 650°C со скоростью 10°C/мин.

Активность катализаторов исследовали в реакторе проточного типа. В реактор подавали смесь

состава 100 м. д. *n*-C₄H₁₀, 1600 м. д. O₃, 20% O₂ и N₂ баланс. Общий расход смеси составлял 750 мл/мин (GHSV = 100 000 ч⁻¹). Тесты проводили при атмосферном давлении в режиме повышения температуры от 30 до 350°C со скоростью нагрева 5°C/мин. Подробное описание методики проведения каталитического эксперимента приведено в [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ–ЭДС), показывают равномерное распределение нанесенных элементов на поверхности носителя. Данные о составе катализаторов (табл. 1) свидетельствуют о близком соответствии содержания Co и W на исследуемых образцах с расчетными значениями.

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным СЭМ–ЭДС

Образец	Содержание элементов, мас. %			
	Co	W	Al	O
8% W/Al ₂ O ₃	–	8.21	36.68	55.11
1% Co/Al ₂ O ₃	1.04	–	42.45	56.51
1% Co–8% W/Al ₂ O ₃	1.02	8.09	37.48	53.41

Для образцов 1% Co/Al₂O₃ и 1% Co–8%W/Al₂O₃ методами РФА и H₂-ТПВ было установлено, что Co находится в оксидной форме.

Процесс ОЗКО ЛОС включает в себя несколько стадий (схема 1). На первой стадии на поверхности катализатора озон разлагается на молекулярный и атомарный кислород (реакция (I)).

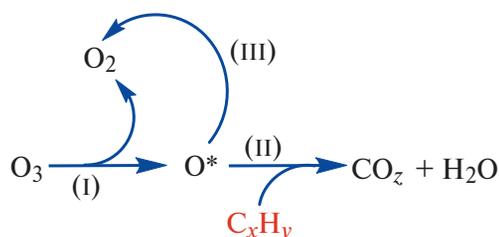


Схема 1. Маршруты протекания процесса ОЗКО ЛОС.

На второй стадии процесс идет по двум направлениям. Атомарный кислород может реагировать с ЛОС, адсорбированным на поверхности (реакция (II)), что приводит к его окислению. То есть ключевой стадией, определяющей скорость ОЗКО, является именно процесс разложения озона. Однако параллельно с озон-каталитическим окислением протекает конкурентный процесс рекомбинации O^* с образованием молекулярного кислорода (реакция (III)), и чем выше активность катализатора в разложении озона, тем больше скорость рекомбинации.

Для сравнения активности образцов катализаторов в ОЗКО *n*-бутана реакцию



проводили в условиях избытка озона (соотношение $O_3/n-C_4H_{10} = 16$) по сравнению со стехиометрически необходимым.

На рис. 1 представлены температурные зависимости конверсии озона (рис. 1а) и конверсии бутана (рис. 1б) при протекании процесса ОЗКО на изучаемых образцах. Для оценки влияния процесса разложения озона, протекающего в газовой фазе, был также проведен эксперимент в пустом реакторе (без катализатора).

В отсутствие катализатора разложение озона и окисление *n*- C_4H_{10} в газовой фазе начинаются при температурах выше $150^\circ C$, а полная конверсия достигается при $280^\circ C$, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [4, 9]. На образце 8% W/Al_2O_3 разложение озона наблюда-

ется при температуре $70^\circ C$, и его степень превращения медленно возрастает с повышением температуры реакции, доходя до значений близких к 100% при $250^\circ C$. Температуры начала окисления *n*-бутана и начала разложения озона согласуются, при этом с ростом температуры конверсионные кривые углеводорода и озона совпадают. Это позволяет сделать вывод о том, что протекание процесса ОЗКО на образце 8% W/Al_2O_3 в низкотемпературной области ограничивается именно скоростью разложения озона.

Катализатор 1% Co/Al_2O_3 , напротив, обладает высокой активностью в разложении озона, и уже при $30^\circ C$ его конверсия составляет 35%, а при $125^\circ C$ – 100%. В результате этого при $30^\circ C$ степень превращения *n*- C_4H_{10} равна 12% и с ростом температуры до $130^\circ C$ достигает 70–75%. В интервале $130–190^\circ C$ значения конверсии не меняются. Это объясняется протеканием со значительной скоростью рекомбинации атомарного кислорода (реакция (III)), что ограничивает его количество, которое идет на окисление углеводорода (реакция (II)). При дальнейшем повышении температуры конверсия вновь возрастает, достигая 100% при $290^\circ C$, вследствие того, что наряду с ОЗКО значительный вклад начинает вносить некаталитическая газофазная реакция в объеме перед катализатором.

Нанесение Co на W/Al_2O_3 приводит к резкому росту степени превращения *n*-бутана уже при комнатной температуре. Это происходит в результате того, что промотирование кобальтом

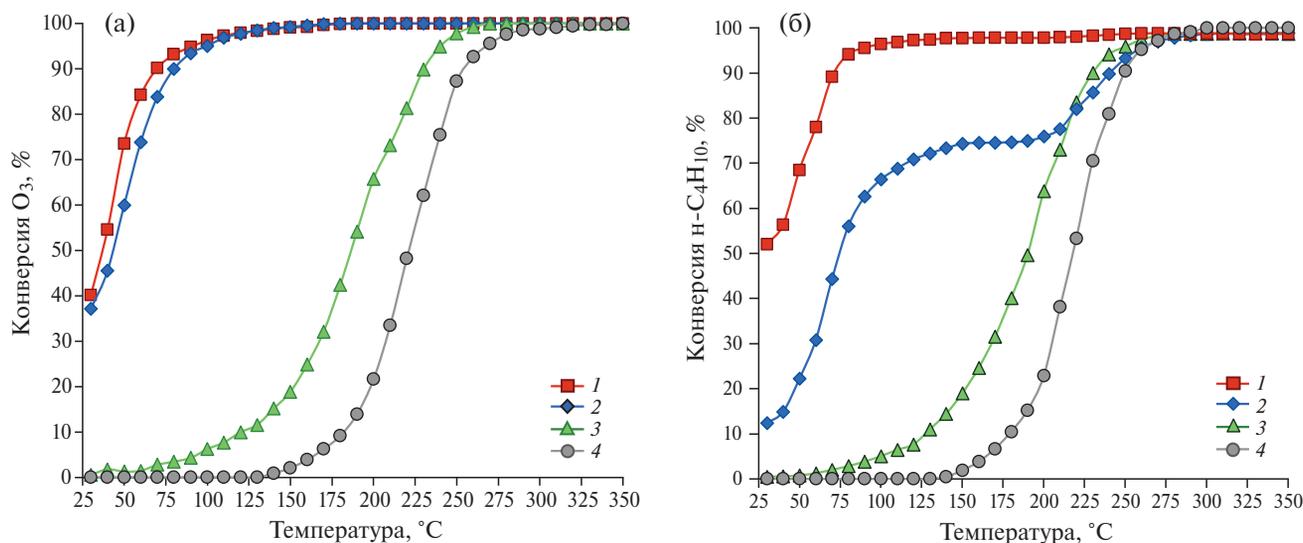


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии озона (а) и конверсии *n*-бутана (б) в процессе ОЗКО для образцов 1% $Co-8\% W/Al_2O_3$ (1), 1% Co/Al_2O_3 (2), 8% W/Al_2O_3 (3) и в газофазном процессе без катализатора (4).

способствует значительному увеличению скорости разложения O₃. При сопоставимой активности 1% Co–8% W/Al₂O₃ и 1% Co/Al₂O₃ в разложении озона (рис. 1а) конверсия углеводорода при 30°C для бифункционального катализатора составляет 52% (рис. 1б) и достигает значений близких к 100% при 110°C. Однако, в отличие от 1% Co/Al₂O₃, на образце 1% Co–8% W/Al₂O₃ не наблюдается замедления роста степени превращения *n*-бутана в области температур 130–190°C. Полученные данные позволяют предположить, что причиной этого является повышение скорости ОЗКО в результате активации молекулы углеводорода на W-компоненте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, промотирование W/Al₂O₃ небольшим количеством Co способствует существенному увеличению его активности в озон-каталитическом окислении ЛОС. Особый интерес представляет тот факт, что значительная конверсия углеводорода достигается уже при комнатной температуре. Это становится возможным благодаря разделению функций между активными центрами Co, отвечающими за разложение озона, и W, ответственными за активацию углеводорода и его окисление. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенный бифункциональный подход, а также разработанный на его основе Co–W-катализатор являются перспективными с точки зрения дальнейших исследований для разработки и созда-

ния высокоэффективных систем очистки отходящих газов от ЛОС методом ОЗКО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке 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. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan Y., Leung D. Y. C., Huang H. // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 422. P. 126847.
2. Ma J., Cao R., Dang Y., Wang J. // *Chin. Chem. Lett.* 2021. V. 32. P. 2985.
3. Bokarev D.A., Paramoshin I.V., Kanaev S.A., Stakheev A.Y. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 5. P. 683.
4. Бокарев Д.А., Канаев С.А., Брагина Г.О., Ваулина А.Е., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2024. Т. 73. № 5. С. 1201.
5. Can F., Courtois X., Duprez D. // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 703.
6. Aihara T., Miura H., Shishido T. // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 5359.
7. Wachs I.E. // *Catal. Today.* 1996. V. 27. P. 437.
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. Batakliiev T., Georgiev V., Anachkov M., Rakovsky S., Zaikov G.E. // *Interdiscip. Toxicol.* 2014. V. 7. P. 47.

Low-Temperature O₃-Catalytic Oxidation of VOC's on a bifunctional Co–W/Al₂O₃ Catalyst

D. A. Bokarev¹, I. V. Paramoshin¹, A. V. Rassolov¹, and A. Yu. Stakheev^{1, *}

¹*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia*

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

The characteristics of the bifunctional Co–W catalyst based on Al₂O₃ in the processes of ozone decomposition and ozone-catalytic oxidation (OZCO) of *n*-butane were studied. The data obtained allow us to conclude that the loading of 1 wt.% Co on 8% W/Al₂O₃ leads to a significant improvement of *n*-C₄H₁₀ conversion as compared to the reference samples 8% W/Al₂O₃ and 1% Co/Al₂O₃. The increase in activity is achieved due to the synergistic interaction between of Co (ozone decomposition sites), and W (hydrocarbon activation sites).

Ключевые слова: ozone-catalytic oxidation (OZCO), heterogeneous catalysts, cobalt, tungsten

FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23-13-00214, <https://rscf.ru/project/23-13-00214/>).